

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Física



TESIS DOCTORAL

**Estructura, propiedades electrónicas y espectroscopía del
HfSe₂ en condiciones extremas**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Adrián Andrada Chacón

Directores

**Javier Sánchez Benítez
Valentín García Baonza**

Madrid, 2019

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Química Física



**Estructura, propiedades electrónicas y
espectroscopía del HfSe_2 en
condiciones extremas**

Memoria para optar al grado de Doctor presentada por

Adrián Andrada Chacón

Directores:

Javier Sánchez Benítez Valentín García Baonza

Madrid, 2018

Tesis Doctoral

Estructura, propiedades electrónicas y espectroscopía del HfSe_2 en condiciones extremas

Directores:

Javier Sánchez Benítez

Profesor Contratado Doctor

Departamento de Química Física

Universidad Complutense de Madrid

Valentín García Baonza

Catedrático de Universidad

Departamento de Química Física

Universidad Complutense de Madrid

Autor:

Adrián Andrada Chacón

Universidad Complutense de Madrid

Facultad de Ciencias Químicas

Departamento de Química Física

Madrid, 2018

ÍNDICE

1. Resumen y Abstract

1.1. Resumen	3
1.2. Abstract	6

2. Introducción

2.1. Generalidades sobre dicalcogenuros de metales de transición.....	13
2.2. Estudios previos de dicalcogenuros de metales de transición en condiciones extremas	27
2.3. Bibliografía.....	35

3. Metodología y técnicas experimentales

3.1. Celdas de alta presión	41
3.2. Difracción de rayos X.....	52
3.3. Espectroscopía Raman	65
3.4. Técnicas complementarias.....	75
3.5. Bibliografía.....	81

4. Comportamiento del HfSe₂ a presión ambiente

4.1. Estructura cristalográfica del HfSe ₂	87
4.2. Estructura electrónica del HfSe ₂	98
4.3. Estructura vibracional del HfSe ₂	107
4.4. Bibliografía.....	126

5. Estructura cristalográfica del HfSe₂ a alta presión

5.1. Difracción de rayos X a alta presión.....	131
5.2. Evolución estructural y ecuación de estado el 1T-HfSe ₂ bajo presión.....	142
5.3. Transición de fase estructural inducida por presión	152
5.4. Bibliografía.....	161

6. Estructura electrónica del HfSe₂ a alta presión

6.1. Espectroscopía de absorción del HfSe ₂ a alta presión	165
6.2. Estructura de bandas del HfSe ₂ bajo presión	169
6.3. Bibliografía.....	176

7. Vibraciones del HfSe₂ a alta presión

7.1. Espectro Raman del HfSe ₂ a alta presión.....	179
7.2. Resonancia de Fermi	186
7.3 Bibliografía	194

8. Conclusions

8.1 Structure, equation of state and phase transition	197
8.2 Electronic structure and metallization	198
8.3 Vibrations, Grüneisen analysis and Fermi resonance.....	200

Capítulo 1. Resumen y abstract

1.1 Resumen: Estructura, propiedades electrónicas y espectroscopía del HfSe_2 en condiciones extremas.

Los sólidos laminares han generado un enorme interés a lo largo de los últimos años gracias al carácter anisotrópico que presentan asociado a su estructura. En particular, los dicalcogenuros de metales de transición (TMDs) constituyen un buen ejemplo de sistemas laminares con un extraordinario interés creciente en la actualidad. Aunque los TMDs no son materiales nuevos (los primeros estudios sobre el MoS_2 fueron llevados a cabo en 1923 por Dickinson y Pauling), la atención sobre estos sistemas se ha acentuado recientemente como resultado del enorme auge que ha sufrido la investigación sobre el grafeno y otros sistemas laminares relacionados. Por otro lado, los TMDs han manifestado una amplia variedad de fenómenos físicos muy atractivos desde el punto de vista fundamental y con una potencial aplicabilidad en el campo de la optoelectrónica.

A pesar del gran avance desarrollado en los últimos años sobre los TMDs, son muchos los aspectos que aún quedan por afrontar. Asimismo, una gran parte de los trabajos realizados hasta el momento están enfocados principalmente en TMDs de los grupos VI y V (MoX_2 , WX_2 , NbX_2 y TaX_2), mientras que los materiales del grupo IV (ZrX_2 and HfX_2) permanecen prácticamente inexplorados. Teniendo en cuenta esta circunstancia, esta Tesis Doctoral se ha enfocado al estudio concreto del HfSe_2 , un material del que todavía se sabe muy poco pero que comienza a despuntar como un sistema de gran interés dentro de la familia de los TMDs. De hecho, los pocos estudios recientes llevados a cabo sobre este material destacan sus atractivas propiedades electrónicas (es un semiconductor con un *band gap* en torno a 1 eV, y con una elevada movilidad electrónica).

Analizando la producción científica de los últimos años relacionada con los TMDs, es posible comprobar que gran parte de los estudios están directamente relacionados con la dimensionalidad de estos sistemas, buscando la escala nanométrica para modular sus propiedades. Otro procedimiento bastante habitual para modificar el comportamiento de estos sistemas suele ser introducir pequeños cambios composicionales mediante el dopaje con otros elementos, formando así materiales mixtos y en algunos casos heteroestructuras laminares. Sin embargo, si pensamos en un material concreto con una composición fija, basta con recordar un diagrama de fases convencional del tipo composición-presión-temperatura para demostrar que existen otras estrategias muy efectivas que también permiten alterar considerablemente el comportamiento de los materiales. Por

consiguiente, en esta Tesis Doctoral hemos apostado por mantener fija la composición del sistema, y trabajar con el sólido en condiciones macroscópicas, sin alterar su dimensionalidad, modificando únicamente las condiciones termodinámicas del sistema mediante cambios en la temperatura y la presión del mismo.

Aunque tradicionalmente se ha explorado con mayor detalle el efecto de la temperatura, el uso de la alta presión se ha consolidado como una herramienta con un elevado potencial, que permite acceder a un régimen termodinámico donde las propiedades de los sistemas experimentan en muchas ocasiones cambios sorprendentes. A lo largo de esta Tesis Doctoral, prestaremos especial atención al uso de esta magnitud para analizar desde diferentes puntos de vista el comportamiento del HfSe_2 . Los principales aspectos que abordaremos sobre este material serán su estructura cristalográfica, estructura electrónica, y, por último, las vibraciones y dinámica de la red cristalina. De este modo, la memoria de esta Tesis está organizada de la siguiente forma: comienza con un capítulo donde se introduce la descriptiva general de los TMDs, y se contextualiza el uso de la alta presión como herramienta de interés para acceder al estudio de estos sólidos. Seguidamente, un capítulo dedicado a las técnicas y metodología empleadas durante el transcurso de esta Tesis. El siguiente capítulo constituirá un primer bloque de resultados donde se recoge la caracterización del HfSe_2 a presión ambiente. A lo largo de este primer capítulo de resultados se discutirán con detalle las cuestiones relacionadas con la estructura cristalográfica, estructura electrónica y vibraciones del sólido que servirán de referencia y sentarán la base adecuada para el posterior estudio en condiciones extremas de presión. Asimismo, estos aspectos se abordan sistemáticamente en profundidad en los siguientes capítulos, enteramente dedicados a los resultados obtenidos del HfSe_2 bajo presión. Por último, se resumirán las conclusiones más destacadas de este trabajo.

En cuanto a la metodología empleada en esta Tesis, se ha buscado un enfoque dual, mediante la integración de experimentos y teoría. Sin duda, la combinación de un marco teórico y experimental es hoy en día una estrategia prácticamente imprescindible y que ofrece grandes posibilidades. Por un lado, las técnicas experimentales empleadas han sido principalmente la difracción de rayos X y la espectroscopía Raman. Asimismo, con el fin de complementar los resultados experimentales y ayudar en el análisis e interpretación de los mismos, se han llevado a cabo cálculos computacionales *ab initio* basados en la teoría del funcional de la densidad.

El trabajo desarrollado en esta Tesis Doctoral ha permitido obtener una gran cantidad de información relevante sobre un sistema del que se conocía muy poco. De forma muy concisa, algunos de los resultados más significativos se resumen a continuación.

- Desde un punto de vista cristalográfico, la estructura del HfSe_2 en condiciones ambiente era previamente conocida (polimorfo 1T). El control de las condiciones termodinámicas a través de la modificación de la temperatura y la presión ha permitido evaluar la estabilidad relativa de este polimorfo. De esta forma, hemos encontrado en torno a 11 GPa una transición de fase estructural inducida por presión desde la fase 1T a una estructura tipo baddeleyita. Estos resultados están avalados por los cálculos teóricos, a través de los cuales se ha podido confirmar que por encima de 10 GPa, la estabilidad relativa de la fase baddeleyita es superior a la del polimorfo 1T y otras estructuras ensayadas.
- Asimismo, y continuando desde el punto de vista cristalográfico, se ha podido caracterizar la ecuación de estado de la fase 1T- HfSe_2 , obteniendo parámetros de interés como los coeficientes de expansión térmica, las compresibilidades lineales y el módulo de compresibilidad. La aplicación de altas presiones también ha revelado en este sólido una anomalía estructural en torno a 3 GPa, consecuencia de un fenómeno de deslizamiento entre láminas.
- La presión ha demostrado ser una herramienta extraordinariamente eficaz a la hora de modular las propiedades electrónicas del HfSe_2 . Uno de los logros más destacados de esta Tesis Doctoral es precisamente el uso de esta estrategia para conseguir la metalización del sólido. En este sentido, hemos conseguido observar una transición electrónica semiconductor-metal en torno a 10 GPa, mostrando una clara correlación con la transición de fase estructural. Es muy interesante resaltar que, aunque el fenómeno de metalización ya se había observado en otros TMDs, la presión de metalización del HfSe_2 es, hasta el momento, la más baja encontrada dentro de esta familia de compuestos, lo cual convierte al HfSe_2 en un sistema especialmente sensible al efecto de la presión, y por tanto le confiere un destacado potencial desde el punto de vista aplicado y tecnológico.
- En cuanto a la dinámica de la red cristalina, el espectro Raman del HfSe_2 a presión ambiente había sido parcialmente descrito en algún trabajo previo. En

esta Tesis Doctoral, no sólo hemos ampliado considerablemente la descripción del mismo, sino que además hemos encontrando varios fenómenos interesantes no descritos anteriormente. Por un lado, el uso de diferentes longitudes de onda de excitación nos ha permitido identificar condiciones de resonancia electrónica para varias líneas de excitación. Asimismo, la presión ha jugado también un papel fundamental, pues nos ha permitido resolver en el régimen de bajas presiones (hasta 3 GPa) un fenómeno anarmónico de resonancia de Fermi, directamente acoplado al fenómeno estructural de deslizamiento entre láminas previamente observado. Los resultados recogidos en esta Tesis constituyen la primera observación de un fenómeno anarmónico de este tipo en un sistema de la familia de los TMDs.

Por último, aunque resulta evidente que todavía queda mucho camino por recorrer en cuanto al conocimiento de los TMDs, esta Tesis Doctoral supone una contribución importante dentro del campo de investigación de estos sólidos laminares, y en particular, de un material profundamente desconocido como es el HfSe_2 . Asimismo, este trabajo sirve también para ratificar el enorme potencial de la presión como magnitud para controlar las propiedades tanto estructurales como electrónicas y vibracionales en este tipo de materiales. Sin duda, el uso de las altas presiones nos da la posibilidad de acceder a un régimen termodinámico completamente inalcanzable a través de otras estrategias, lo cual permite no solo encontrar propiedades muy diversas del sistema en condiciones extremas, sino también ayudar en la interpretación y entendimiento de algunos fenómenos ya existentes en el propio sistema en condiciones ambiente.

1.2. Abstract: Structure, electronic properties and spectroscopy of HfSe_2 under extreme conditions

Layered solids have attracted an enormous interest over the last years, mainly due to the strong anisotropy derived from their layered structure. Nowadays, transition metal dichalcogenides (TMDs) have acquired an extraordinary increasing interest. Despite TMDs are old materials (first studies on MoS_2 were already addressed by Dickinson and Pauling in 1923), the emerging attraction during last years is accordingly related to the rapid progress of graphene and related systems research. Moreover, TMDs have demonstrated a wide range of very fascinating fundamental and physical phenomena, as well as distinctive electronic and optical properties.

Notwithstanding extensive efforts have been made for expanding and improving the knowledge about TMDs, there is still a large number of issues to be addressed. For instance, the vast majority of the studies concerning TMDs has been mostly focused on materials from groups VI and V (MoX_2 , WX_2 , NbX_2 and TaX_2), whereas some systems from group IV (ZrX_2 and HfX_2) remain scarcely studied. Starting from this premise, this Ph.D. Thesis aims to specifically undertake the study of HfSe_2 . The knowledge about this material is actually very scarce, but lately, HfSe_2 is beginning to reveal as a very interesting solid within TMDs family. In fact, several very recent studies highlighted the attractive electronic properties exhibited by this system (HfSe_2 is a semiconductor with a band gap close to 1 eV and a very high electronic mobility).

By considering recent publications focused on TMDs, dimensionality is one of the most cited topics, and undoubtedly plays a crucial role. Size reduction from bulk to nanoscale has been considered as a suitable strategy in order to modulate the properties of these systems. Moreover, doping or partial chemical substitution lead to the formation of mixed and heterostructured solids. This methodology is also becoming as an interesting procedure for controlling the behavior of TMDs. Anyway, for a compositional fixed system, the conventional composition-pressure-temperature phase diagram indicates that there are other magnitudes we can consider in order to modify its behavior. Actually, in this Thesis we aim to preserve the composition and dimensionality of our system, and therefore, the study of HfSe_2 will be addressed by disturbing the thermodynamic state of the solid. This purpose can be simply achieved by acting on the temperature and pressure conditions.

In addition to thermal effects, which traditionally have been widely explored, high pressure has consolidated as a powerful tool. High pressure regime enables to reach a very unusual thermodynamic states, leading to astonishing changes in the properties of the matter. For this reason, pressure constitutes the main subject throughout this Thesis, thus focusing our attention into the behavior of HfSe_2 when it is subjected to high pressures. More particularly, the detailed study of HfSe_2 under these extreme conditions concerns the analysis of the crystallographic and electronic structure, as well as the lattice dynamics and vibrations. Taking into account these issues, the manuscript of this Thesis is organized as follows: an introduction to TMDs and their general features is summarized in the first chapter. Additionally, a detailed discussion concerning the use of high pressure for addressing the study of these solids has been included. Secondly, a chapter is dedicated to the experimental techniques and employed methodologies in this work. Next,

first results on HfSe₂ characterization at ambient pressure are shown in another chapter. Based on the crystallographic, electronic and vibrational features of HfSe₂ characterized at ambient pressure, following chapters aim to deeply study these questions when HfSe₂ is subjected to high pressure extreme conditions. Finally, the main conclusions of this Thesis will be exposed.

In order to perform a systematic and complete study on HfSe₂, our intention has been focused to provide a dual approach by combining experiments and theory. Integration of experimental results and theoretical calculations constitutes a highly effective procedure which offers very consistent results. Experimental characterization was performed in this work by mainly employing x-ray diffraction and Raman spectroscopy. In addition, theoretical approach was done by means of *ab initio* calculations based on the density functional theory.

Experimental and theoretical studies performed in this Ph.D. Thesis have led us to obtain a large amount of valuable information about HfSe₂. In particular, the most relevant conclusions are summarized below.

- From a crystallographic point of view, the structure of HfSe₂ at ambient conditions was previously known (polymorph 1T). By controlling the thermodynamic conditions, we have been able to evaluate the relative stability of this polymorph. Structural transition was found around 11 GPa from 1T phase to baddeleyite structure. These results have been supported by theoretical calculations, which predicted the higher relative stability of the baddeleyite phase in comparison to other studied structures above 10 GPa.
- Moreover, and still from a crystallographic point of view, we have characterized the equation of state for the 1T phase, thus determining valuable parameters such as the thermal expansion coefficients, linear compressibility and bulk modulus. Interestingly, it has been also possible to identify a structural anomaly close to 3 GPa. This perturbation has been assigned to a layer sliding phenomenon induced by pressure.
- Regarding the tuning of electronic properties of HfSe₂, pressure have shown to be an extremely powerful tool. One of the most prominent achievement of this Thesis is the metallization of the solid induced by pressure. At around 10 GPa, an electronic transition from semiconductor to metallic state was found. In

addition, the electronic transition seems to be coupled to the structural phase transition. Despite metallization induced by pressure was also observed in other TMDs, it should be highlighted the novelty of our findings, since HfSe_2 reaches the metallic state at lowest pressure ever observed within the TMDs family. Consequently, HfSe_2 seems to be much more sensitive to pressure than other layered systems, and therefore, it shows an extraordinary potential from the applied and technological point of view.

- The Raman spectrum of HfSe_2 had been partially studied in previous works at ambient conditions. Our experiments have contributed significantly not only for achieving a more complete and detailed description of the Raman HfSe_2 features, but we also have found several interesting phenomena not described before on this compound. By one hand, several wavelength excitations were employed, which have resulted particularly useful in order to identify electronic resonance conditions. Moreover, pressure has contributed once again in a very effective and fruitful way. Thanks to the employment of high pressure conditions, we have been able to solve a Fermi resonance phenomenon in the low pressure regime (below 3 GPa). This anharmonic interaction has shown to be coupled to the layer sliding phenomenon previously described in the structural characterization under pressure. These results are in fact the first observation of such kind of anharmonic coupling within the TMDs family.

To conclude, it is evident that there is still a lot of work to be done regarding the study on TMDs. However, we believe this Ph.D. Thesis contributes, in a significant way, to improve the understanding of these systems, and more specifically, to expand the knowledge about one of the most unknown materials until the moment, the HfSe_2 . Simultaneously, this Thesis also proves the huge potential of high pressure as a magnitude for modulating the structural, electronic and vibrational properties in these layered solids. Undoubtedly, high pressure experiments have given us the chance to set an extreme thermodynamic conditions completely unreachable by means of other strategies. Consequently, not only is possible to find very different properties at these extreme conditions, but also high pressure help us to understand some phenomena already existing at ambient conditions.

Capítulo 2. Introducción

2.1. Generalidades sobre dicalcogenuros de metales de transición

Los dicalcogenuros de metales de transición (conocidos como TMDs, del inglés *Transition Metal Dichalcogenides*) se enmarcan dentro del gran conjunto de materiales con estructuras laminares tanto tridimensionales (3D, en escala *bulk*) como bidimensionales (2D, en escala nanométrica). En particular, los TMDs constituyen una familia de novedosos materiales con un interés considerable que continúa aumentando en la actualidad. Este hecho se debe, por una parte, a las interesantes propiedades que manifiestan estos sistemas, y que los convierten en muy atractivos de cara a los estudios fundamentales de fenómenos físicos novedosos. Por otro lado, es destacable el gran potencial que presentan para posibles aplicaciones en diversos campos de la electrónica y optoelectrónica. En particular, el interés de este tipo de materiales ha ido en aumento en los últimos años, especialmente gracias a la construcción del primer transistor de efecto campo (FET, del inglés *Field Effect Transistor*) basado en TMDs [1] y las interesantes modificaciones que se han podido conseguir en las propiedades electrónicas y ópticas de los mismos al reducir la dimensionalidad y trabajar en la escala nanométrica [2,3,4].

En realidad, a pesar de la gran atracción que han generado los TMDs en los últimos años, estos materiales presentan una larga y fructífera trayectoria que comienza durante las primeras décadas del siglo XX. En particular, la estructura cristalina de la molibdenita (mineral de MoS_2 , considerado el material de referencia dentro de la familia de los TMDs) fue determinada por primera vez por Dickinson y Pauling en 1923 [5]. Unas décadas después, en torno a los últimos años de la década de 1960, ya se conocían alrededor de 60 TMDs, al menos 40 de ellos con una estructura laminar [6]. Sorprendentemente, los primeros trabajos experimentales sobre el uso de cintas adhesivas para la producción de capas ultra finas de MoS_2 fueron llevados a cabo por Robert Frindt en el año 1963 [7]. Asimismo, la obtención de suspensiones de monocapas de MoS_2 se logró por primera vez en 1986 [8]. Por otra parte, y gracias al desarrollo de la investigación sobre nanotubos de carbono y fullerenos en la década de 1990, Reshef Tenne y otros autores realizaron en paralelo grandes avances en el área de nanomateriales inorgánicos. El resultado de estos primeros estudios fue el descubrimiento de nanotubos y otras estructuras nanométricas de WS_2 [9], seguidos de la síntesis de nanotubos y nanopartículas de MoS_2 [10].

Otro acontecimiento destacado, y también relacionado con lo anteriormente descrito, es el descubrimiento del grafeno en el año 2004 por Novoselov y Geim [11]. Sin duda, este hecho ha tenido un gran impacto en la investigación de TMDs, estimulando el desarrollo de técnicas bien adaptadas para trabajar con materiales laminares 2D. En

definitiva, el descubrimiento del grafeno ha permitido abrir el camino a una gran cantidad de nuevos estudios en TMDs y, muy particularmente, enfocados en el ámbito de la nanociencia. Esta idea puede contrastarse fácilmente a la vista de los datos de publicaciones reflejados en la Figura 2.1. Tal y como se observa, los materiales laminares 2D comenzaron a incrementar su interés notablemente hacia los últimos años del siglo XX y principios del actual siglo. Sin embargo, dentro del gran conjunto de materiales laminares, los TMDs han experimentado un crecimiento especialmente acusado desde el comienzo de la década de 2010, pudiéndose afirmar que en la actualidad se encuentran entre los sistemas más estudiados.

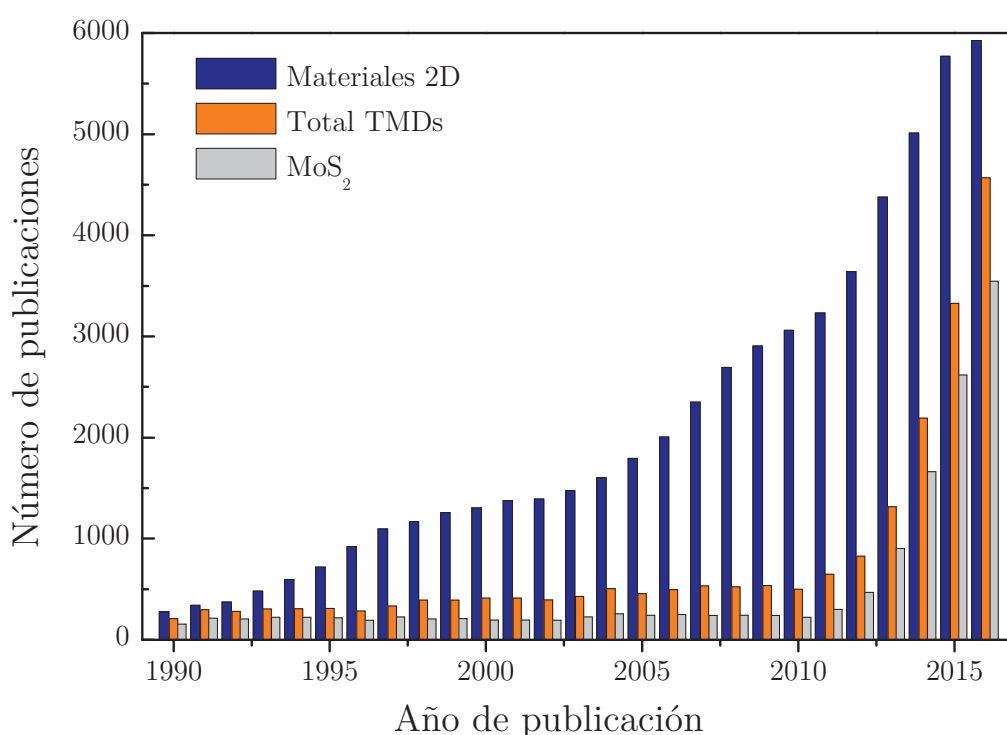


Figura 2.1. Evolución del número de publicaciones anuales en el periodo 1990-2016. Los materiales 2D engloban a todo el conjunto de TMDs así como otros materiales 2D como el BN o el fósforo negro. Se incluye la evolución de publicaciones relativas al MoS₂, considerado uno de los materiales de referencia dentro de la familia de los TMDs. Búsqueda de datos realizada a través de la Web of Science (<https://webofknowledge.com/>). Actualizado el 05/11/2017.

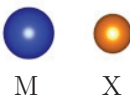
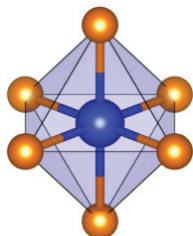
Esta tendencia también puede comprobarse siguiendo la evolución del número de publicaciones específicas del MoS₂. De hecho, aunque actualmente el estudio de los TMDs se está extendiendo a sistemas muy variados, gran parte de las publicaciones relacionadas con estos materiales están todavía directamente ligadas al estudio del MoS₂.

2.1.1. Estructura cristalográfica

Los TMDs presentan estructura laminar con estequiometría MX_2 . Según esta nomenclatura, M corresponde a un metal de transición, habitualmente de los grupos IV (Ti, Zr, Hf), V (V, Nb, Ta) o VI (Mo, W), mientras que X corresponde a un elemento calcógeno como el S, Se o Te. El metal de transición y el calcógeno se encuentran fuertemente unidos a través de enlaces esencialmente covalentes, originando así láminas basadas en unidades X-M-X. De esta forma, la estructura laminar del material *bulk* se consigue mediante apilamiento de dichas capas, las cuales se mantienen a su vez unidades a través de interacciones no covalentes, consideradas en su mayoría como fuerzas de van der Waals.

Una de las características más representativas de los TMDs es su polimorfismo. En las fases *bulk*, los TMDs pueden cristalizar formando distintos polimorfos dependiendo de las secuencias de apilamiento entre láminas y el entorno de coordinación del metal de transición. De esta forma, encontramos que el metal puede presentar coordinación octaédrica o prismática trigonal, tal y como se esquematiza en la Figura 2.2.

Coordinación Octaédrica



Coordinación Prismática Trigonal

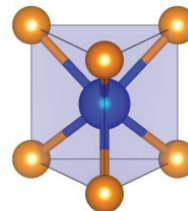


Figura 2.2. Posibles entornos de coordinación para el metal en los TMDs. La coordinación octaédrica genera polimorfos con simetría trigonal (T) mientras que los sistemas con entornos de coordinación prismática trigonal presentan fases hexagonales (H).

A pesar del gran número de posibles estructuras que pueden manifestar los TMDs, los politipos más habituales son las formas 1T y 2H. En esta nomenclatura, conocida como notación de Ramsdell [12], el dígito numérico indica la cantidad de láminas contenidas en la celda unidad, mientras que la letra hace referencia a la simetría local (H, hexagonal; T, trigonal; R, romboédrico).

Como ya se ha citado anteriormente, la estructura cristalográfica de un determinado polimorfo depende del entorno de coordinación del metal y de la secuencia de apilamiento entre láminas. La Figura 2.3 contiene una representación esquemática de la estructura cristalográfica de las fases 1T y 2H. La celda unidad se define con el eje c

perpendicular al plano de las láminas y los ejes a y b a lo largo de la dirección donde las distancias X-X en el plano laminar son mínimas.

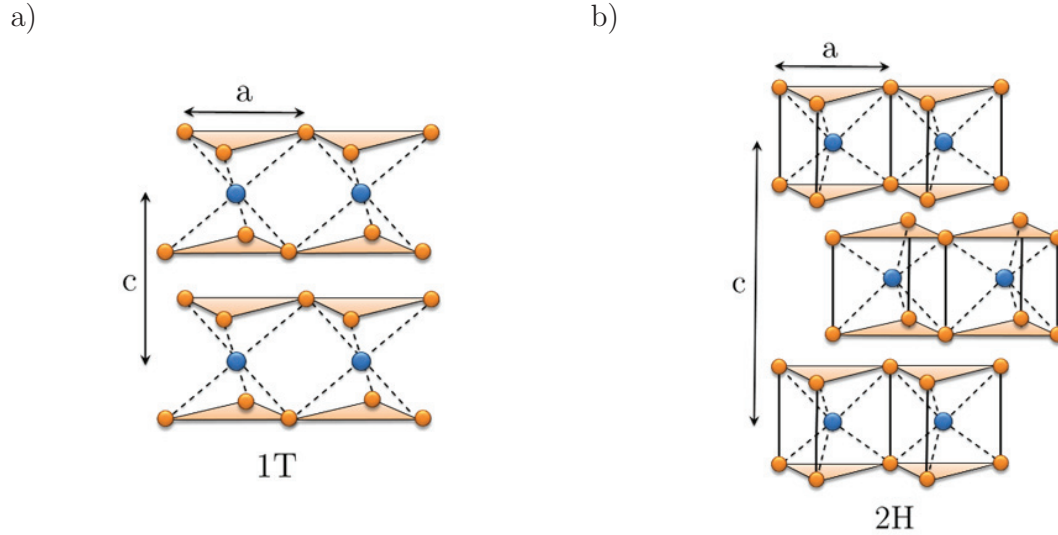


Figura 2.3. Representación esquemática de los polimorfos más habituales en los TMDs. a) Politipo 1T, con simetría trigonal y una lámina por celda unidad. b) Politipo 2H, con simetría hexagonal y dos láminas por celda unidad. Las esferas azules representan el metal (M) y las esferas naranjas corresponden a los átomos de calcógeno (X).

Por un lado, la coordinación octaédrica genera polimorfos 1T con simetría trigonal (D_{3d}). En las fases 1T, uno de los átomos de calcógeno se desplaza respecto al otro dentro de las unidades X-M-X, generando por tanto láminas de tipo AbC, donde las letras mayúsculas describen el elemento calcógeno y la letra minúscula está relacionada con el metal de transición. Al empaquetar las diferentes láminas en la estructura y tratarse de un polimorfo 1T, tan sólo es necesario una capa X-M-X para formar la celda unidad, por lo que la secuencia de apilamiento completa del sólido sería AbC AbC. La Figura 2.4 muestra con más detalle la estructura de cada lámina, la secuencia de apilamientos y diferentes vistas de las celdas unidad para los polimorfos 1T y 2H.

En cuanto a la coordinación de prisma trigonal, se obtienen polimorfos 2H con simetría hexagonal (D_{6h}^4). En este caso, los átomos de calcógeno dentro de la misma lámina o unidad X-M-X están alineados verticalmente a lo largo del eje c . Por ese motivo, a cada lámina se le asigna la notación AbA. Teniendo en cuenta que se trata de un polimorfo 2H, en este caso son necesarias dos láminas X-M-X para formar la celda unidad. En las fases 2H, la secuencia de apilamiento es del tipo AbA BaB, lo cual significa que dentro de la celda unidad existe un desplazamiento relativo entre las dos láminas y no se encuentran alineadas en la dirección perpendicular al plano de las capas.

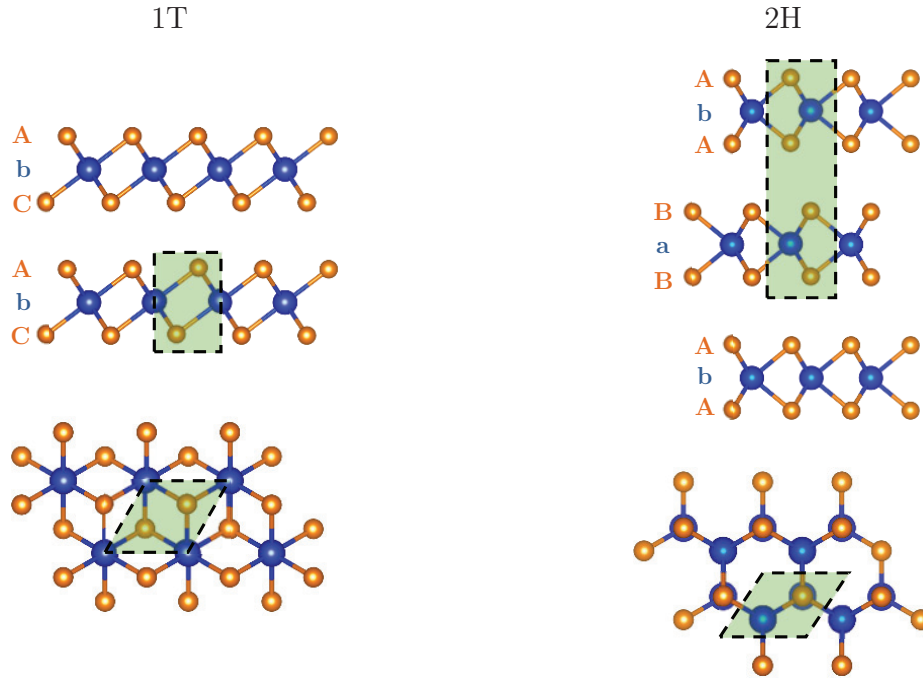


Figura 2.4. Estructura atómica de las láminas X-M-X que forman los polimorfos 1T y 2H de los TMDs. El panel superior contiene una vista lateral de las diferentes láminas y su secuencia de apilamiento. El panel inferior representa la vista superior a lo largo del eje c . En ambos casos se resalta la celda unidad mediante la zona sombreada. Las esferas azules representan el metal y las esferas naranjas corresponden a los átomos de calcógeno.

Tal y como se ha comentado con anterioridad, los polimorfos más habituales entre los TMDs son esencialmente las estructuras 1T y 2H. Sin embargo, existe un gran número de fases diferentes que se conocen actualmente.

Para desarrollar esta idea, la Figura 2.5 muestra una representación esquemática de la celda unidad de los 11 politipos conocidos. Esta representación es particularmente ilustrativa, pues evidencia el mecanismo de ordenamiento atómico que conduce a la formación de las diferentes fases. Para ello, se propone como estructura de partida una hipotética celda primitiva hexagonal (denominada como estructura P en la Figura 2.5) formada por una única lámina X-M-X. En esta estructura P , con simetría $P6/mmm$, los átomos M y X están aleatoriamente desordenados con una fracción de ocupación $x_M = x_X = 1/3$, lo cual corresponde a una única fórmula unidad MX_2 por celda unidad ($Z = 1$). De este modo, todos los polimorfos representados pueden ser descritos mediante algún mecanismo de ordenamiento atómico que genera la estructura cristalográfica en cuestión.

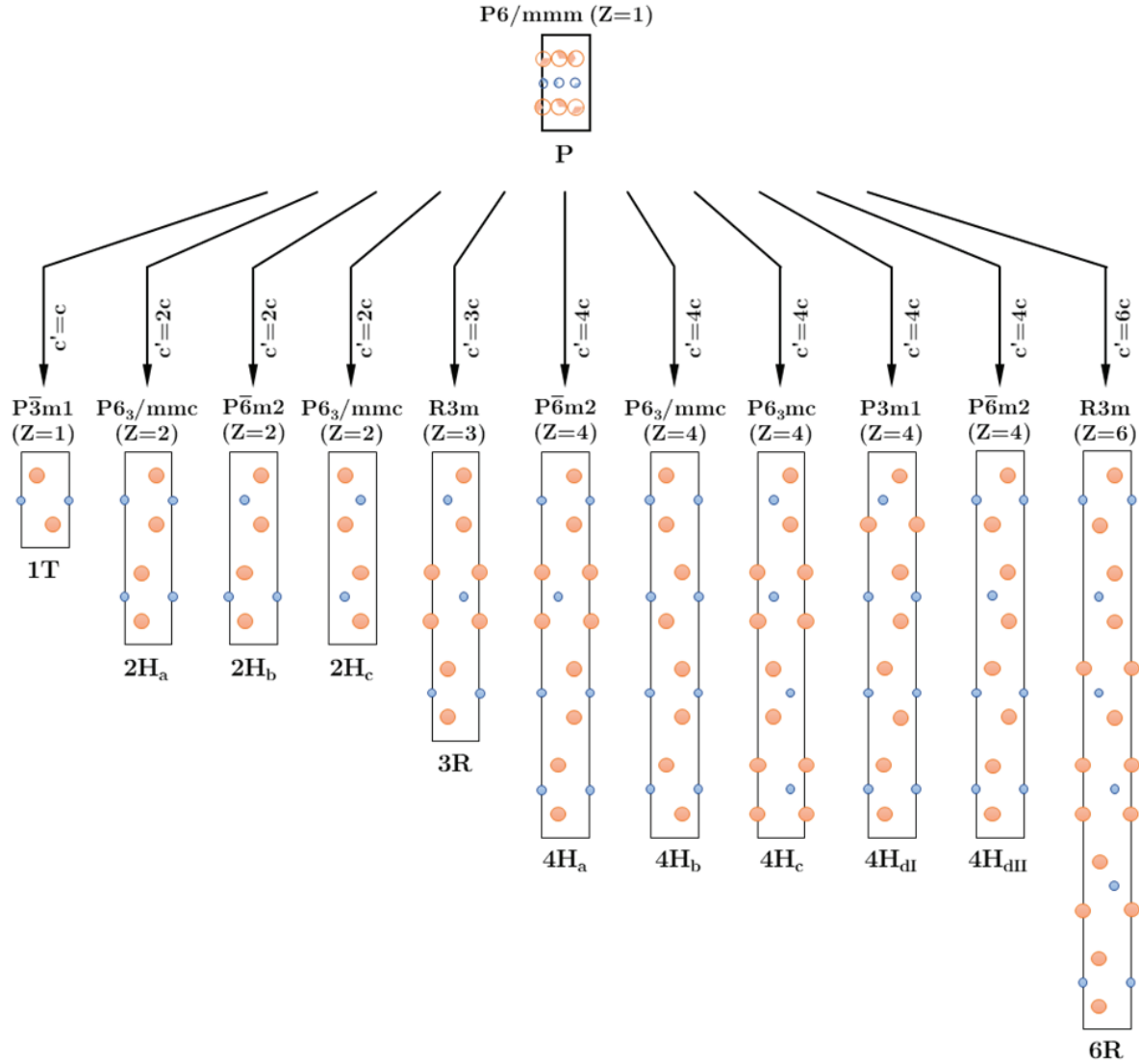


Figura 2.5. Mecanismos de ordenamiento atómico que conducen a la formación de los 11 polimorfos observados en los TMDs. Las estructuras muestran una representación esquemática de las celdas unidad mediante una proyección del plano hexagonal $(11\bar{2}0)$. Los puntos azules corresponden a los átomos metálicos mientras que los puntos naranjas representan los átomos de calcógeno. El llenado parcial de los puntos en la estructura P indica la ocupación relativa de cada posición atómica.

2.1.2. Estructura electrónica

Teniendo en cuenta el gran número de combinaciones posibles entre diferentes cationes metálicos y los respectivos calcógenos para formar múltiples TMDs, es interesante resaltar la gran versatilidad de estos sistemas desde el punto de vista de la estructura electrónica. Al contrario de lo que ocurre con el grafeno o el silicio, donde las propiedades electrónicas vienen condicionadas por la hibridación de orbitales s y p , en los

TMDs la estructura electrónica está asociada al llenado de los orbitales d que presentan los metales de transición, lo cual aporta una enorme riqueza a esta familia de compuestos.

Resulta interesante destacar que la estabilidad relativa de los distintos polimorfos viene condicionada por la estructura electrónica del metal. Los orbitales p del calcógeno presentan una energía muy inferior a la del nivel de Fermi, por lo que la estructura de los sistemas MX_2 está relacionada principalmente con la configuración electrónica del metal, atendiendo a los criterios de estabilidad para los distintos entornos de coordinación, según la Teoría del Campo Cristalino.

En un entorno de coordinación octaédrico (polimorfos 1T), los orbitales d del metal rompen su degeneración bajo el efecto del campo cristalino y se desdoblan formando, por un lado, dos orbitales degenerados de menor energía con simetría e_g (obtenidos a partir de los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$), y por otra parte, tres orbitales degenerados de mayor energía con simetría t_{2g} (d_{xy} , d_{yz} y d_{xz}). En el caso de entornos de coordinación con geometría de prisma trigonal (polimorfos 2H), los orbitales d se desdoblan formando tres grupos: a_1' (d_{z^2}), e' ($d_{x^2-y^2} + d_{xy}$) y e'' ($d_{yz} + d_{xz}$).

Desde el punto de vista de la teoría de bandas, las bandas con carácter no enlazante asociadas a los orbitales d se encuentran localizadas en energía entre las bandas enlazantes (σ) y antienlazantes (σ^*), tal y como se representa en la Figura 2.6.

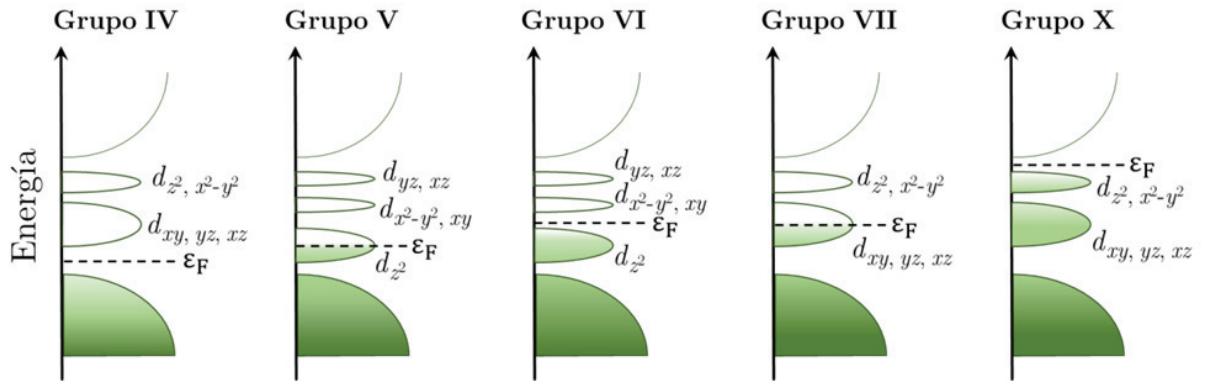


Figura 2.6. Diagrama de densidad de estados para TMDs de diferentes grupos. Las diferentes bandas provienen del desdoblamiento de los orbitales d bajo la acción del campo cristalino en el entorno de coordinación correspondiente. La ocupación de los estados se representa mediante el sombreado de color verde. La línea discontinua indica la situación del nivel de Fermi (ϵ_F).

A la vista de los desdoblamientos asociados al campo cristalino, los TMDs formados por metales de transición del grupo IV (configuración d^0) cristalizan en condiciones ambiente en el polimorfo 1T, mientras que los sistemas compuestos por metales del grupo VI (d^2) lo hacen en la estructura 2H. Los TMDs con metales del grupo

V (d^1) pueden presentar ambos polimorfos estables en condiciones ambiente (el NbS_2 forma estructura 2H, mientras que la fase más estable del TaS_2 en condiciones ambiente es el polimorfo 1T). En el caso de TMDs formados con metales de otros grupos, como por ejemplo los sistemas ReX_2 (grupo VII) o PtX_2 (grupo X), estabilizan preferentemente la fase 1T en condiciones ambiente [13, 14, 15].

2.1.3. Fenomenología y propiedades de los TMDs

A la vista de la gran diversidad composicional, estructural y electrónica que ofrecen estos materiales, resulta sencillo justificar el amplio espectro de propiedades que presentan. En definitiva, este panorama es consecuencia directa de la facilidad que presentan estos sistemas para modificar su estructura electrónica mediante diferentes estrategias.

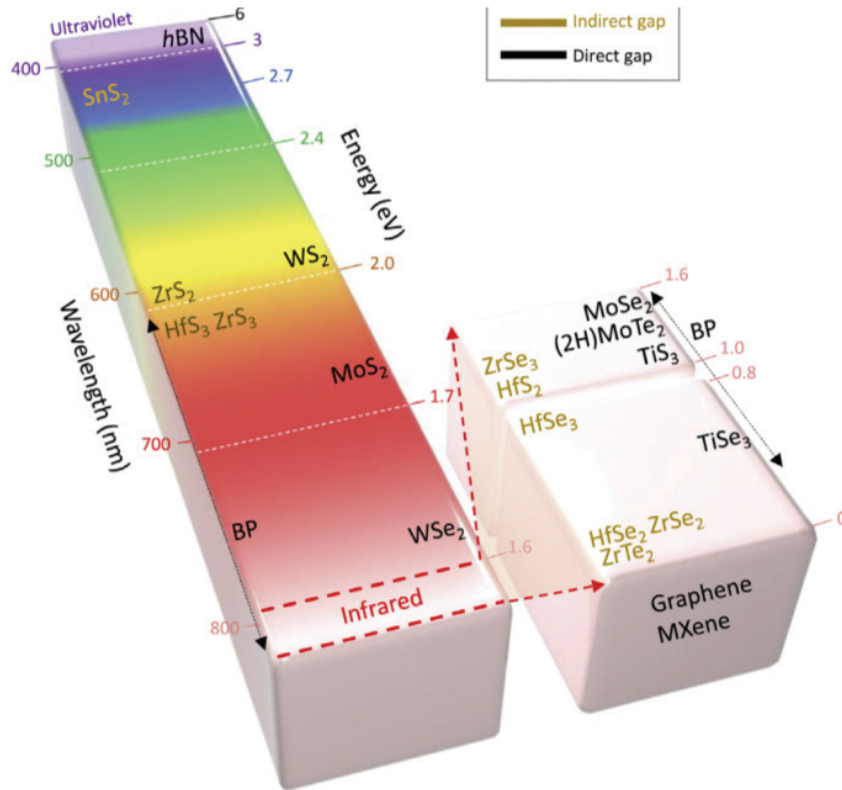


Figura 2.7. Valores de *gap* electrónico de diferentes TMDs. Los colores indican la longitud de onda asociada al *gap* en el espectro visible. Se muestran los valores de *gap* directo a la derecha y *gap* indirecto a la izquierda. Figura tomada de la referencia [4].

Un ejemplo muy ilustrativo de esta idea está relacionado con las propiedades electrónicas de algunos TMDs cuando se comparan con el grafeno. Como es bien sabido, el grafeno presenta una movilidad electrónica excepcionalmente alta, superior a los 10^6

$\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 2 K según algunos resultados experimentales [16]. Sin embargo, la ausencia de *gap* reduce drásticamente su aplicabilidad en dispositivos electrónicos como los FETs. Como alternativa, los TMDs poseen un amplio intervalo de valores de *gap* electrónico fácilmente modulables entre 0.5 y 2.0 eV, tal y como se recoge en la Figura 2.7. En líneas generales, puede considerarse que los compuestos MoX_2 y WX_2 son semiconductores, mientras que los sistemas NbX_2 y TaX_2 tienen comportamiento metálico [17,18,19,20]. Como es lógico, este hecho ha despertado un enorme interés en estos sistemas para su aplicación en diferentes dispositivos optoelectrónicos.

Directamente relacionado con lo anterior, es necesario hacer una mención especial del HfSe_2 , sistema que constituye el objetivo central de esta Tesis Doctoral. El HfSe_2 , al igual que otros sistemas cercanos como el HfS_2 y los derivados de Zr, permanece en la actualidad como un sistema escasamente explorado. Sin embargo, algunos estudios teóricos realizados hasta la fecha sobre este material predicen un comportamiento electrónico muy interesante. Esto es consecuencia del apropiado valor del *gap* (la literatura indica valores entre 0.5 y 1.0 eV) y la excepcional movilidad de sus portadores de carga [21,22]. De hecho, algunos trabajos ya han propuesto el HfSe_2 como uno de los candidatos más convenientes para posibles aplicaciones en FETs y otros dispositivos electrónicos [22,23,24].

En la Figura 2.8 se muestran los valores de movilidad electrónica y *gap* obtenidos mediante cálculos *ab initio* para varios TMDs [21,22]. A la vista de estos datos, el HfSe_2 y el MoTe_2 parecen ser los sistemas más prometedores como consecuencia de los altos valores de movilidad electrónica y adecuados valores de *gap*.

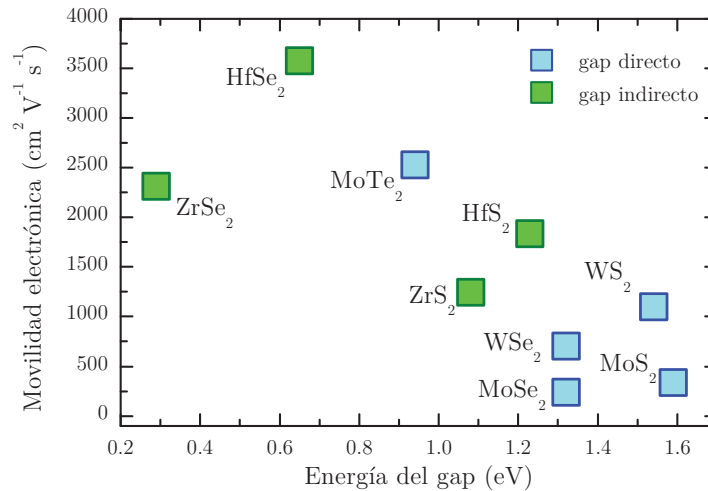


Figura 2.8. Valores de *gap* y movilidad electrónica calculados mediante métodos DFT para diferentes TMDs. Los datos están tomados de las referencias [21] y [22]. Los valores de movilidad electrónica se han obtenido teniendo en cuenta la dispersión electrón-fonón.

En cualquier caso, a lo largo del Capítulo 4 de esta Tesis se examinarán con mayor detalle las propiedades concretas del HfSe_2 , reservando esta sección únicamente para una descriptiva general de los TMDs.

Continuado con las propiedades y características de los TMDs, gran parte del trabajo realizado en los últimos años con estos materiales se ha llevado a cabo, sin duda, desde el enfoque de la nanociencia, analizando el comportamiento de los mismos al reducir su dimensionalidad y trabajar con sistemas de unas pocas láminas. De hecho, si los TMDs ya manifestaban una rica variedad de propiedades en la escala *bulk*, el hecho de reducir su dimensionalidad ha supuesto una revolución en el estudio de estos sistemas. Los fenómenos de confinamiento cuántico y efectos de superficie propician que los sistemas MX_2 en forma de monocapas presenten propiedades que no se observan en sus correspondientes formas *bulk*.

La Figura 2.9 muestra el diagrama calculado para el MoS_2 y el WS_2 en sus formas *bulk* y monocapa. Ambos materiales presentan en forma *bulk* un *gap* indirecto desde el punto Γ de la zona de Brillouin, con valores de 1.2 y 1.3 eV, respectivamente. Asimismo, es destacable que el *gap* indirecto se transforma gradualmente al reducir el número de láminas en el sólido, hasta obtener un *gap* directo en K cuando los materiales están en forma de monocapas [2,25,26].

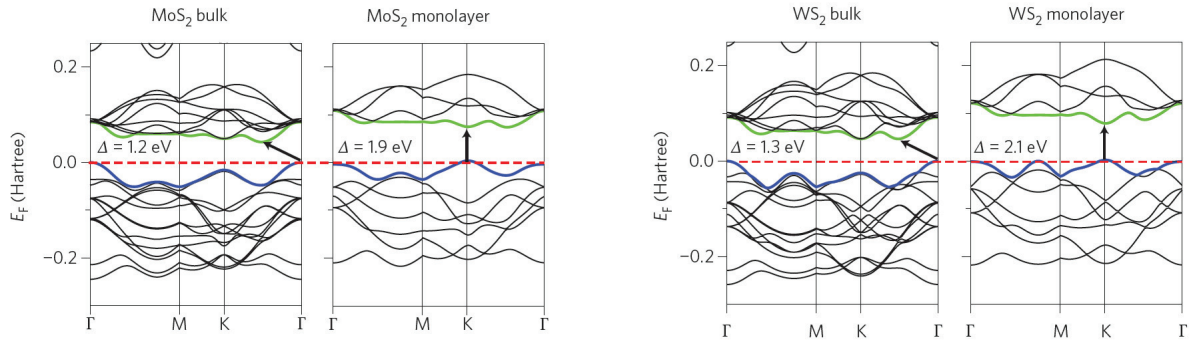


Figura 2.9. Diagramas de bandas calculados mediante métodos *ab initio* DFT para el MoS_2 y WS_2 en formas *bulk* y monocapa. Figura tomada de la referencia 17.

Los cambios en la estructura de bandas al modificar el número de láminas son debidos al confinamiento cuántico y las alteraciones en la hibridación entre los orbitales p_z del calcógeno y los orbitales d del metal [27,28].

Como consecuencia de la versatilidad que presentan los TMDs en cuanto a sus posibles estructuras electrónicas, estos sistemas exhiben también una gran riqueza de fenómenos físicos muy atractivos. Es por ello que los TMDs se han consolidado como

materiales de gran interés dentro del campo de estudio de la ciencia de materiales y la física de la materia condensada. Entre los fenómenos más destacados que presentan los TMDs, resultan de especial interés la existencia de ondas de densidad de carga (CDW, del inglés *Charge Density Waves*) asociadas en algunos casos a estructuras inconmensurables, la presencia de transiciones superconductoras a baja temperatura, fases electrónicas topológicas, magnetorresistencia (MR) y fenómenos de magnetismo asociados a la existencia de defectos, entre otros. A continuación, comentaremos brevemente algunas de estas propiedades.

La aparición de CDW en TMDs se ha observado hasta el momento en el TaS₂, TaSe₂, NbSe₂, VS₂, VSe₂ y TiSe₂. Las CDW son modulaciones periódicas de la densidad de electrones de conducción en un metal. Estas distorsiones generan, a su vez, una modulación asociada de las posiciones de la red atómica. En la actualidad, existe una gran controversia en torno al mecanismo que da lugar a la formación de las CDW en estos sistemas. La interpretación más comentada en la literatura asocia esta transición a la existencia de un *encaje* (en realidad, el término exacto en inglés es *nesting*, traducido como anidamiento o encaje) entre zonas planas paralelas de la superficie de Fermi [29]. En general, la presencia de este *encaje* se relaciona con la aparición de distorsiones periódicas de la red, que conduce a la apertura de un *gap* en torno al nivel de Fermi (E_F), reduciendo la energía electrónica del sistema y compensando la ganancia de energía debida a la distorsión.

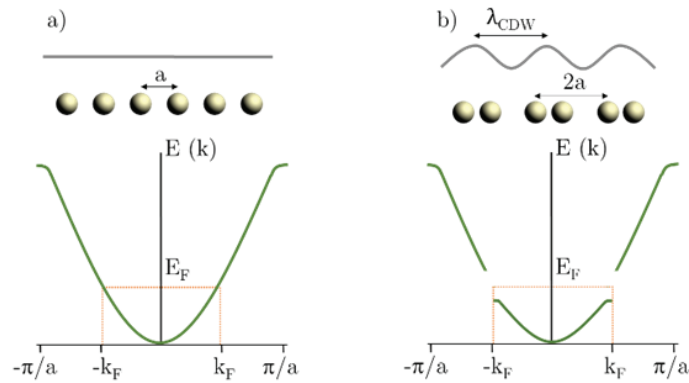


Figura 2.10. Representación esquemática de la transición CDW en un sistema unidimensional. a) Antes de la transición, los átomos en la red están equiespaciados y la densidad de carga está distribuida de manera uniforme. b) Al producirse la transición hacia un estado CDW, se produce una modulación de la densidad de carga electrónica, lo cual induce una distorsión periódica de la red.

El modelo más sencillo que explica distorsiones en la red atómica inducidas por los electrones de conducción es el modelo de Peierls [30], esquematizado de forma simplificada en la Figura 2.10.

La fenomenología de las CDW en estos sistemas es muy rica y diversa, y está directamente relacionada con la composición y fase cristalina del material. Por ejemplo, en el 2H-NbSe₂ el estado CDW se forma a temperaturas inferiores a 33 K y está asociado a una estructura casi conmensurable (esto quiere decir que la periodicidad de la nueva red está caracterizada por un vector que es un múltiplo casi entero del parámetro de red). A diferencia de lo que ocurre en otros sistemas, en este caso la periodicidad de la red es prácticamente independiente de la temperatura y no muestra ninguna transición hacia un nuevo estado conmensurable. Sin embargo, el 1T-TaS₂ muestra una secuencia de transiciones inconmensurable ($T \approx 600$ K), casi conmensurable ($T \approx 350$ K) y conmensurable ($T \approx 180$ K) con desplazamientos muy significativos de los átomos de Ta de hasta 0.24 Å.

Como se ha mencionado anteriormente, otra propiedad interesante observada en los TMDs es la superconductividad. Sorprendentemente, todos los materiales que en forma *bulk* presentan un estado CDW en su diagrama de fases también exhiben superconductividad, además del NbS₂, superconductor por debajo de 5.7 K [31] pero que no muestra transición CDW [32].

Los estados superconductor y CDW pueden competir o coexistir. Sin embargo, la superconductividad es un fenómeno bastante más robusto que el estado CDW al no depender de ninguna alteración en la superficie de Fermi. En los TMDs, el estado superconductor puede ser o bien intrínseco, o inducido por un dopaje composicional, electrostático, o incluso mediante la aplicación de presión externa. En las fases 2H del NbSe₂, TaS₂ y TaSe₂, la superconductividad coexiste con el estado CDW a bajas temperaturas [33,34,35]. En los TMDs con estructura 1T, como la fase semimetal del TiSe₂ o el TaS₂, el estado superconductor emerge cuando la fase CDW desaparece bien por la aplicación de presión o mediante el dopaje químico a través de la intercalación de cobre.

En la Figura 2.11 se muestra el diagrama de fases del 1T-TaS₂, donde se pueden ver las zonas de estabilidad para los estados CDW y superconductor.

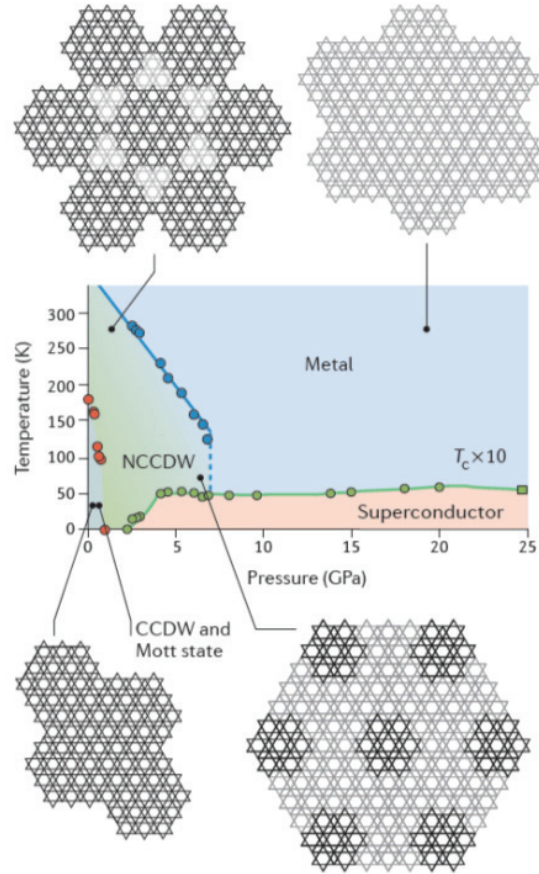


Figura 2.11. Diagrama de fases presión-temperatura del 1T-TaS₂. Se muestran varios estados CDW asociados a estructuras conmensurables (CCDW) o casi conmensurables (NCCDW). Figura tomada de la referencia [3].

Los TMDs también han suscitado un elevado interés como materiales que podrían acoger nuevas fases electrónicas topológicas [36,37]. En algunos casos, la estructura cristalográfica puede presentar algunas distorsiones severas que reducen la periodicidad de la red. Estas distorsiones pueden, incluso, forzar la formación de enlaces metal-metal, tal y como ocurre en la dimerización de las fases 1T de los TMDs del grupo VI, formando una nueva fase distorsionada conocida como 1T'.

De acuerdo con algunas predicciones teóricas, las monocapas de TMDs del grupo VI en su fase 1T' muestran una estructura de bandas donde las bandas p del calcógeno y d del metal de transición están invertidas [38], tal y como se representa en la Figura 2.12. En definitiva, este fenómeno origina la existencia de una fase aislante topológica. También es interesante destacar que se ha predicho teóricamente un comportamiento topológico de semimetal de Weyl para los polimorfos no centrosimétricos de estos materiales [39,40], lo cual además se ha confirmado hasta cierto punto experimentalmente [41].

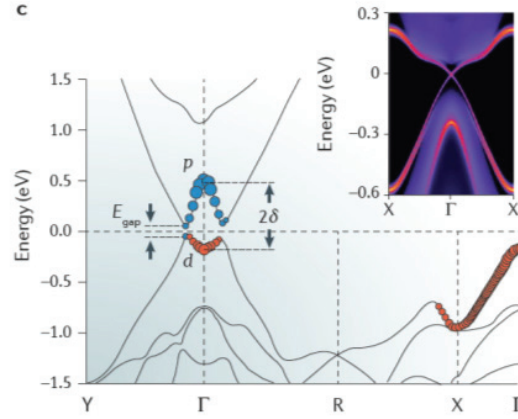


Figura 2.12. Estructura de bandas de una monocapa de 1T'-MoS₂. Se observa la inversión característica de las bandas *p* y *d*. Figura tomada de la referencia [3].

Otra interesante y sorprendente propiedad observada en algunos TMDs es la magnetorresistencia (MR). En el año 2014 se publicó, por primera vez para estos materiales, los primeros resultados experimentales que ponían de manifiesto un fenómeno de MR positiva extremadamente grande en el WTe₂ [42]. En particular, se observó que el WTe₂ muestra una MR de hasta 452.700% a 4,5 K bajo la acción de un campo magnético de 14,7 T. Sorprendentemente, la MR aún continuaba aumentando a 60 T, el campo más alto empleado hasta el momento en experimentos de este tipo, donde la MR tenía un valor de 13.000.000%. Una característica que destaca la excepcionalidad de este material es la ausencia de indicios de saturación de la MR, incluso con valores de campo aplicado tan elevados. Asimismo, el efecto presenta una gran anisotropía: cuando la corriente fluye a lo largo de las cadenas de wolframio (eje *a*), la MR se maximiza al aplicar el campo magnético perpendicularmente a las capas WTe₂ (eje *c*), llegando a disminuir hasta un 90%, sin embargo, cuando el campo magnético se aplica en otras direcciones.

Tal y como se ha demostrado a lo largo de esta sección, podemos concluir subrayando nuevamente la enorme riqueza estructural y fenomenológica que presentan los TMDs. A modo de resumen gráfico, la Figura 2.13 recoge una revisión general con las estructuras y propiedades más destacadas de los diferentes materiales dentro de la familia de los TMDs.

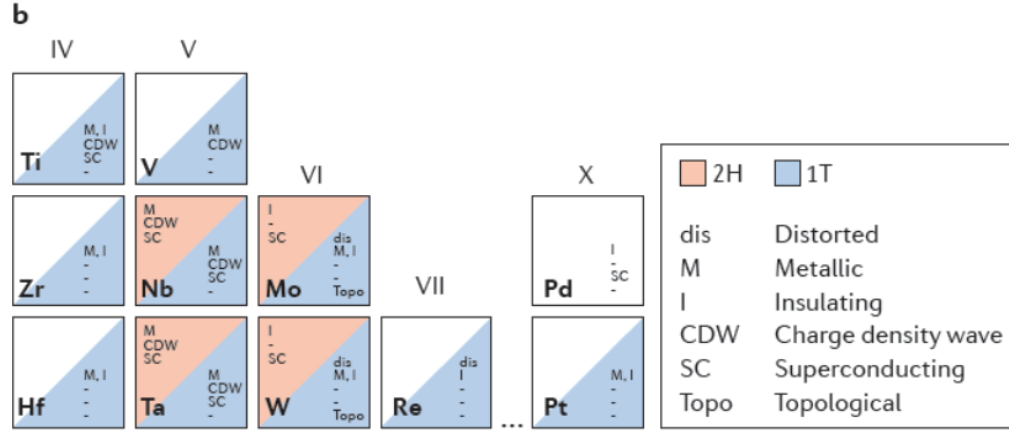


Figura 2.13. “Tabla periódica” de diferentes TMDs. Se indican las diferentes fases cristalográficas posibles entre los polimorfos 2H y 1T así como las fases electrónicas observadas en los distintos sistemas. Figura tomada de la referencia [3].

2.2. Estudios previos de dicalcogenuros de metales de transición en condiciones extremas

Desde un punto de vista metodológico, la ciencia de materiales y la química y física del estado sólido emplean diferentes herramientas para abordar el estudio de un determinado sistema. En un contexto ideal, la caracterización completa de un material debería aunar tanto resultados teóricos (bien simulaciones computacionales o cálculos teóricos) como resultados experimentales. A su vez, idealmente dentro de este último grupo debería considerarse la posibilidad de actuar sobre las tres magnitudes que condicionan el estado termodinámico de un sistema: composición, presión y temperatura.

Una estrategia muy habitual en química del estado sólido suele ser examinar el efecto que tiene intervenir sobre la composición de una familia de compuestos. Sin embargo, en el caso particular que nos ocupa en esta Tesis Doctoral, el objetivo primordial está dirigido hacia estudio del HfSe_2 en concreto y, por tanto, la composición química del sistema está fijada y se reducen los grados de libertad del diagrama de fases ternario P-T-composición. De este modo, para acceder a un estudio lo más completo posible sobre este material, el objetivo de la Tesis consiste en combinar experimentos y teoría y actuar de manera conjunta sobre la presión y temperatura. Tal y como se demostrará en esta sección, el HfSe_2 permanece en la actualidad como un material profundamente desconocido, y por este motivo, esta Tesis Doctoral pretende abordar el estudio de este sistema desde un punto de vista lo más completo y exhaustivo posible.

Una vez contextualizada la motivación principal que sustenta la metodología de esta Tesis, en esta sección destacaremos algunas particularidades sobre la magnitud termodinámica que constituirá uno de los pilares centrales del trabajo, la presión. Tradicionalmente, la mayor parte de la producción científica ha estado ligada al uso de la temperatura como variable experimental, excluyendo casi por completo la presión como variable natural de un experimento, y perdiendo por tanto la posibilidad de acceder a un nuevo régimen termodinámico del sistema estudiado. No obstante, desde hace algunas décadas, el uso de la alta presión ha adquirido un interés creciente. Probablemente, las dos razones de mayor importancia que justifican este hecho son el desarrollo instrumental y técnico de la investigación asociada a esta disciplina, así como el gran número de trabajos y estudios reveladores que constituyen la base de una ciencia cada vez más presente en el desarrollo científico. Teniendo en cuenta esta consideración, así como el amplio conocimiento y experiencia dentro de nuestro grupo de investigación sobre el uso de altas presiones, en esta Tesis Doctoral hemos querido darle un papel central a esta estrategia metodológica, buscando además una buena complementariedad entre experimento y teoría.

La alta presión provoca en la materia fuertes alteraciones, forzando a que los átomos se reordenen y empaqueten en volúmenes cada vez más pequeños (véase la Figura 2.14), dando lugar a estados más densos y duros. En definitiva, lo que hace interesante a la presión como magnitud termodinámica es el efecto que tiene sobre los enlaces químicos y las interacciones intra e intermoleculares. De esta forma, al aplicar presión, en general las distancias interatómicas se reducen, aumenta la energía de los enlaces y se promueve el solapamiento de orbitales, modificando, por tanto, la estructura electrónica de la materia. Es por todo ello que la presión se puede considerar como una potente sonda para el estudio de los materiales desde un punto de vista estructural y electrónico. Esta última idea justifica además el marcado carácter multidisciplinar que posee el uso de altas presiones.

Llegados a este punto, resulta necesario concretar el significado del término alta presión, pues varía según el fenómeno de estudio o el campo científico considerado. En general, existe cierto consenso en considerar como fenómenos de alta presión aquellos que tienen lugar a presiones superiores a 10^3 atmósferas. Asimismo, las unidades más habituales en la investigación en altas presiones son los kbar (1.000 bar) y los GPa (10^9 Pa).

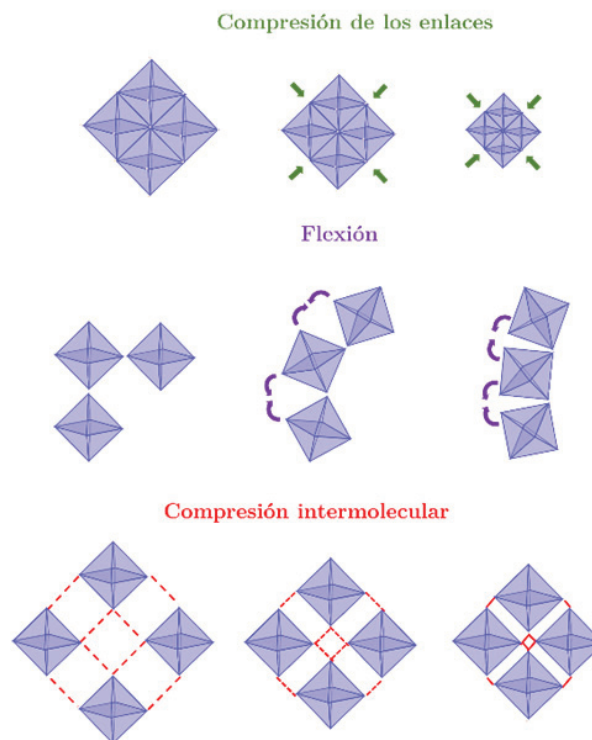


Figura 2.14. Representación esquemática del efecto de la presión sobre los enlaces e interacciones.

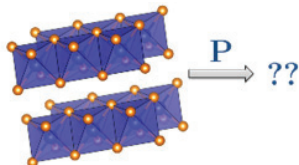
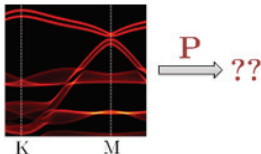
En el caso particular de los TMDs, la estructura laminar que presentan estos compuestos los convierte en sistemas especialmente sensibles al efecto de la presión. Más concretamente, además del efecto que tiene sobre los propios enlaces covalentes, la presión es capaz de generar un efecto muy notable sobre las interacciones de van der Waals que mantienen unidas las láminas de la estructura. De hecho, los TMDs muestran un comportamiento fuertemente anisotrópico, siendo mucho más compresibles a lo largo del eje c , como consecuencia de carácter considerablemente más débil que presentan las interacciones de van der Waals cuando se comparan con los enlaces covalentes formados en el plano ab .

Directamente relacionado con lo anterior, es interesante mencionar que el uso de altas presiones para acceder al estudio de TMDs constituye una alternativa interesante frente a las estrategias empleadas comúnmente en la actualidad. Por ejemplo, dentro del campo de estudio de los TMDs, es fácil comprobar la importante contribución que representa la nanociencia hoy en día. De hecho, en muchos estudios se busca controlar o modificar las propiedades (especialmente optoelectrónicas) de los TMDs alterando la dimensionalidad del material. Aunque esta estrategia metodológica está aportando resultados prometedores hasta el momento, evidentemente existen otros procedimientos que permiten acceder al control de las propiedades de estos sistemas, entre ellos, la utilización de altas presiones. Precisamente, la elevada sensibilidad que presentan estos

materiales a la aplicación de altas presiones hace que, en muchos casos, el uso de esta metodología permita obtener resultados novedosos y que a la vez son inaccesibles mediante otros procedimientos.

A pesar del aliciente que supone emplear la alta presión como herramienta para el estudio de los TMDs, no son muchos los trabajos realizados hasta el momento en este sentido. En la Tabla 2.1 se resumen algunos de los aspectos más controvertidos relacionados con el comportamiento de los sistemas MX_2 a alta presión. Esencialmente, es posible enmarcar estas cuestiones dentro de dos grandes campos de estudio: propiedades estructurales, por un lado, y propiedades electrónicas por otro, aunque en muchos casos ambas fenomenologías están íntimamente ligadas.

Tabla 2.1. Aspectos y cuestiones más relevantes en el estudio de TMDs bajo presión.

Propiedades estructurales	Propiedades electrónicas
	
Transiciones de fase. Fases de alta presión. Nuevos polimorfos	Evolución de la estructura de bandas. Metalización.
Ecuaciones de estado	Superconductividad y magnetismo
Vibraciones	Ondas de densidad de carga

Los estudios de propiedades estructurales de TMDs bajo presión están enfocados frecuentemente hacia la búsqueda de transiciones de fase y nuevas fases de alta presión, así como la determinación de ecuaciones de estado. En este sentido, es interesante destacar el interés que genera un buen conocimiento de las ecuaciones de estado que gobiernan el comportamiento mecánico de estos sistemas. Como consecuencia de su estructura laminar, en general son fácilmente exfoliables y presentan bajos coeficientes de fricción, lo cual les confiere además gran aplicabilidad. Un buen ejemplo de ello es el MoS_2 , utilizado ampliamente en la industria como lubricante seco.

En cuanto al estudio de propiedades electrónicas bajo presión, lógicamente el enfoque del trabajo está condicionado por las propiedades electrónicas que presenta la muestra a presión ambiente. En líneas generales, y al igual que ocurre con la estructura cristalográfica como consecuencia de la gran compresibilidad que presentan los TMDs, la estructura electrónica se ve fuertemente alterada por la presión. En este sentido, uno de

los principales objetivos cuando se estudian este tipo de sistemas bajo presión es conseguir transiciones electrónicas del tipo semiconductor-metal. Asimismo, y tal y como se ha comentado en la sección 2.1.3 de este capítulo, algunos materiales exhiben fenómenos electrónicos muy característicos como ondas de densidad de carga y superconductividad, los cuales también han sido parcialmente estudiados bajo presión.

La Figura 2.15 muestra una revisión del estado actual de la investigación desarrollada hasta el momento sobre los TMDs más representativos de los grupos IV, V y VI en condiciones de alta presión (hemos considerado únicamente los trabajos relacionados con TMDs en forma *bulk*, excluyendo de esta revisión todos los estudios relacionados con sistemas a escala nanométrica). En esta gráfica, cada punto se refiere a un estudio concreto de la literatura y está centrado a la presión máxima alcanzada en dicho trabajo. Asimismo, las diferentes publicaciones están agrupadas en función de la temática, siguiendo la clasificación propuesta en la Tabla 2.1.

Como puede observarse, existe una tendencia similar a la comentada en la Figura 2.1 del presente capítulo, en la cual el MoS₂ acaparaba gran parte de la investigación realizada sobre estos sistemas. En el caso particular de los trabajos incluyendo experimentos de alta presión, sobre este material se ha estudiado ampliamente su ecuación de estado y vibraciones, posibles transiciones de fase isoestructurales, metalización e incluso superconductividad.

Una apreciación interesante que puede hacerse a la vista de la Figura 2.15 es la polarización que existe en el tipo de estudios realizados en función del grupo del metal de transición. En el caso de TMDs formados con metales del grupo VI, la ausencia de fenómenos como la superconductividad o las CDW ayuda a focalizar la atención sobre aspectos de tipo estructural. Sin embargo, en TMDs del grupo V (y excepcionalmente, también el TiSe₂, del grupo IV), la presencia de estos fenómenos electrónicos suscita un gran interés que se plasma a través de un mayor número de estudios dirigidos en esta línea. Asimismo, conviene resaltar que este tipo de fenómenos electrónicos desaparecen a presiones no muy elevadas (generalmente, por debajo de 10 GPa). Por este motivo, a menudo los estudios de propiedades estructurales se extienden hasta presiones más elevadas, habitualmente por encima de los 50 GPa, mientras que los experimentos relacionados con la superconductividad y las CDW raramente exceden los 15 o 20 GPa.

En cuanto a la representatividad de los materiales elegidos en la Figura 2.15, cabe señalar que se han escogido esencialmente los más estudiados. Por este motivo, no se ha incluido ningún telururo (MTe₂), consecuencia del escaso impacto que han tenido hasta el

momento en estudios de alta presión, a excepción del WTe_2 como consecuencia de su magnetorresistencia. Esto es debido principalmente a la dificultad añadida que presenta la síntesis de telururos frente a los sistemas equivalentes con azufre o selenio.

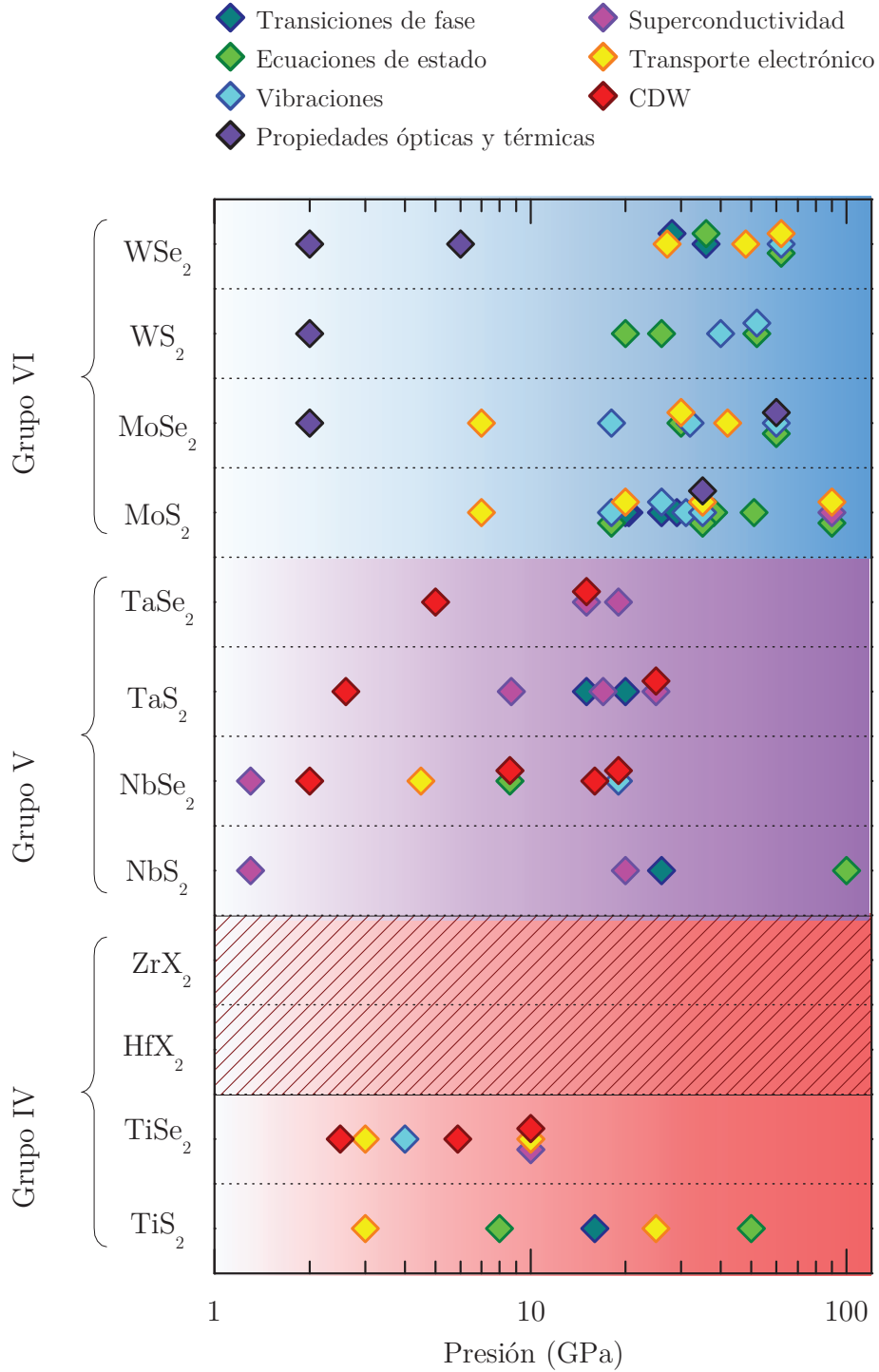


Figura 2.15. Revisión del estado actual de los estudios en TMDs bajo condiciones extremas de presión. La representación incluye detalladamente los diferentes aspectos más estudiados en estos sistemas. Cada punto del diagrama corresponde a un trabajo concreto de la literatura.

Algo parecido ocurre con los TMDs pertenecientes al grupo IV, especialmente en el caso de los sistemas de Hf y Zr, resumidos en la Figura 2.15 como HfX_2 y ZrX_2 . Como ya se ha mencionado con anterioridad, sorprendentemente estos sistemas permanecen inexplorados en la actualidad, incluso casi a presión ambiente. Del mismo modo, la región de los sistemas HfX_2 y ZrX_2 resaltada en la Figura 2.15 pone de manifiesto la ausencia de cualquier estudio de alta presión sobre estos materiales, siendo su comportamiento todavía una incógnita.

En realidad, no existe una razón clara que justifique la mayor atención recibida por los TMDs de los grupos V y VI (especialmente los del grupo VI). Seguramente, el hecho de que el MoS_2 pueda encontrarse como un mineral natural y tenga desde hace tiempo una clara aplicación en la industria como lubricante ha propiciado un interés más destacado en este sistema, y por extensión, en sus derivados del grupo VI. Asimismo, las propiedades exóticas ya comentadas de algunos materiales MX_2 pertenecientes al grupo V pueden constituir el origen del interés notable que han atraído en los últimos años, relegando a los sólidos del grupo IV a una posición más desapercibida. Sin embargo, es interesante comprobar que una vez superado el impulso inicial generado por el grafeno, el MoS_2 y otros TMDs relacionados de los grupos V y VI, la comunidad científica comienza a considerar el estudio de materiales de otros grupos, entre los que cabe destacar los derivados de HfX_2 y ZrX_2 . De hecho, en los tiempos más recientes, la literatura científica empieza a recoger un mayor número de contribuciones asociadas a los TMDs del grupo IV. Prueba de ello son los numerosos trabajos muy recientes sobre los sistemas HfX_2 y ZrX_2 , la gran mayoría publicados en los años 2016 y 2017 [refs].

Llegados a este punto, y teniendo en cuenta que el principal objetivo de esta Tesis Doctoral consiste en el estudio concreto del HfSe_2 , merece la pena hacer una reflexión sobre el interés particular que despierta este sistema. Para ello, es importante tener en cuenta algunas de las consideraciones recogidas en la sección 2.1.3 de este capítulo, y más concretamente, en la Figura 2.8. Tal y como se ha mencionado, el HfSe_2 presenta unas características únicas dentro de la familia de los TMDs en cuanto a su potencial en aplicaciones optoelectrónicas. Esto es consecuencia de su estructura electrónica (*gap* electrónico) y la elevada movilidad de los portadores de carga. De hecho, algunos estudios recientes destacan las buenas características de este material frente a otros TMDs más habituales como el MoS_2 o WS_2 , en los cuales es necesario reducir la dimensionalidad hasta la obtención de monocapas para encontrar propiedades electrónicas adecuadas para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos. Por este motivo, el HfSe_2 se ha postulado como un candidato ideal para abordar su estudio en profundidad a lo largo de esta Tesis.

Considerando los valores óptimos de *gap* y movilidad electrónica que manifiesta el HfSe₂ en condiciones ambiente, resulta muy atractivo examinar el efecto de la presión y temperatura como herramientas para modular la estructura electrónica del material. Al mismo tiempo, estas alteraciones en la estructura electrónica tendrán una estrecha correlación con la evolución estructural del sistema, por lo que el empleo de esta metodología, combinada con el uso de técnicas computacionales, puede ser considerada como una estrategia potencialmente útil para acceder al estudio en profundidad de un sistema tan desconocido, pero a la vez prometedor.

Tal y como se detallará en los capítulos subsiguientes, el HfSe₂ ha resultado ser un sistema con una gran riqueza fenomenológica y una complejidad bastante superior a lo inicialmente previsto. A esta idea hay que sumar además la enorme dificultad que ha planteado este sistema desde el punto de vista experimental, tal y como se describirá más adelante. Por estos motivos, conviene resaltar el valor que tiene esta Tesis como un doble reto conceptual y metodológico. De hecho, seguramente la ausencia de bibliografía relacionada con este material pueda tener alguna relación con esta idea.

A modo de conclusión, no debe perderse de vista que la Figura 2.15 no es más que una especie de diagrama de fases composición-presión simplificado, donde se plasma de forma resumida la fenomenología general encontrada en la familia de los TMDs. Asimismo, la tercera magnitud que condiciona el estado termodinámico de cada punto del diagrama, la temperatura, está incluida de forma implícita (cada experimento se ha llevado a cabo en unas condiciones de P y T determinadas). Este planteamiento permite visualizar la problemática de los sistemas HfX₂ y ZrS₂ como una región termodinámica del diagrama de fases que permanece aún sin explorar. Desde este punto de vista, la presente Tesis Doctoral tendría como objetivo ayudar a completar este diagrama de fases simplificado, situando nuevos puntos en la región correspondiente al sistema composicional HfSe₂.

2.3. Bibliografía

- [1] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti & A. Kis. “Single-layer MoS₂ transistors”. *Nat. Nanotech.* 6, **2011**, 2147-150.
- [2] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman & M. S. Strano. “Electronic and optoelectronic of two-dimensional transition metal dichalcogenides”. *Nat. Nanotech.* 7, **2012**, 699-712.
- [3] S. Manzeli, D. Ovchinnikov, D. Pasquier, O. V. Yazyev & A. Kis. “2D transition metal dichalcogenides”. *Nat. Rev. Mater.* 2, **2017**, 17033.
- [4] W. Choi, N. Choudhary, G. H. Han, J. Park, D. Akinwande & Y. H. Lee. “Recent development of two-dimensional transition metal dichalcogenides and their applications”. *Mater. Today* 20, **2017**, 116-130.
- [5] R. G. Dickinson & L. Pauling. “The crystal structure of molybdenite”. *J. Am. Chem. Soc.* 45, **1923**, 1466-1471.
- [6] J. A. Wilson, & A. D. Yoffe. “The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties”. *Adv. Phys.* 18, **1969**, 193-335.
- [7] R. F. Frindt & A. D. Yoffe. “Physical properties of layer structures: optical properties and photoconductivity of thin crystals of molybdenum disulphide”. *Proc. R. Soc. A* 273, **1963**, 69-83.
- [8] P. Joensen, R. F. Frindt & S. R. Morrison. “Single-layer MoS₂”. *Mater. Res. Bull.* 21, **1986**, 457-461.
- [9] R. Tenne, L. Margulis, M. Genut & G. Hodes. “Polyhedral and cylindrical structures of tungsten disulfide”. *Nature* 360, **1992**, 444-446.
- [10] Y. Feldman, E. Wasserman, D. J. Srolovitz & R. Tenne. “High-rate, gas-phase growth of MoS₂ nested inorganic fullerenes and nanotubes”. *Science* 267, **1995**, 222-225.
- [11] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, & A. A. Firsov. “Electric field effect in atomically thin carbon films”. *Science* 306, **2004**, 666-669.
- [12] L. S. Ramsdell. “Studies on silicon carbide”. *Am. Mineral.* 32, **1947**, 64-82.
- [13] C.H. Ho, Z.Z. Liu & M.H. Lin. “Direct and indirect light emissions from layered ReS_{2-x}Se_x (0 ≤ x ≤ 2)”. *Nanotechnology* 28, **2017**, 235203.

- [14] Y. C. Lin, H.P. Komsa, C.H. Yeh, T. Björkman, Z.Y. Liang, C.H. Ho, Y.S. Huang, P.W. Chiu, A.V. Krashennnikov & K. Suenaga. “Single-layer ReS_2 : two-dimensional semiconductor with tunable in-plane anisotropy”. *ACS Nano* 9, **2015**, 11249-11257.
- [15] Y. Zhao, J. Qiao, P. Yu, Z. Hu, Z. Lin, S.P. Lau, Z. Liu, W. Ji & Y. Chai. “Extraordinarily strong interlayer interaction in 2D layered PtS_2 ”. *Advanced Materials* 28, **2016**, 2399-2407.
- [16] D. C. Elias, R. V. Gorbachev, A. S. Mayorov, S. V. Morozov, A. A. Zhukov, P. Blake, L. A. Ponomarenko, I. V. Grigorieva, K. S. Novoselov, F. Guinea & A. K. Geim. “Dirac cones reshaped by interaction effects in suspended graphene”. *Nat. Phys.* 7, **2011**, 701-704.
- [17] A. Kuc, N. Zibouche & T. Heine. “Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide TS_2 ”. *Phys. Rev. B* 83, **2011**, 245213.
- [18] Y. Ding, Y. Wang, J. Ni, L. Shi, S. Shi, W. Tang. “First principles study of structural, vibrational and electronic properties of graphene-like MX_2 ($\text{M}=\text{Mo}, \text{Nb}, \text{W}, \text{Ta}$; $\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) monolayers”. *Physica B* 406, **2011**, 2254-2260.
- [19] C. Ataca, H. Sahin & S. Ciraci. “Stable, single-layer MX_2 transition-metal oxides and dichalcogenides in a honeycomb-like structure”. *J. Phys. Chem. C* 116, **2012**, 8983-8999.
- [20] S. Lebègue & O. Eriksson. “Electronic structure of two-dimensional crystals from ab initio theory”. *Phys. Rev. B* 79, **2009**, 115409.
- [21] C. Gong, H. Zhang, W. Wang, L. Colombo, R. M. Wallace & K. Cho. “Band alignment of two-dimensional transition metal dichalcogenides: Application in tunnel field effect transistors”. *Appl. Phys. Lett.* 103, **2013**, 053513:1-4.
- [22] W. Zhang, Z. Huang, W. Zhang & Y. Li. “Two-dimensional semiconductors with possible high room temperature mobility”. *Nano Research* 7, **2014**, 1731-1737.
- [23] R. Yue, A. T. Barton, H. Zhu, A. Azcatl, L. F. Pena, J. Wang, X. Peng, N. Lu, L. Cheng, R. Addou, S. McDonnell, L. Colombo, J. W. P. Hsu, J. Kim, M. J. Kim, R. M. Wallace & C. L. Hinkle. “ HfSe_2 thin films: 2D transition metal dichalcogenides grown by molecular beam epitaxy”. *ACS Nano* 9, **2015**, 474-480.
- [24] M. Kang, S. Rathi, I. Lee, L. Li, M. Atif Khan, D. Lim, Y. Lee, J. Park, S. J. Yun, D. -H. Youn, C. Junb & G. -H. Kim. “Tunable electrical properties of multilayer HfSe_2 field effect transistors by oxygen plasma treatment”. *Nanoscale* 9, **2017**, 1645-1652.

- [25] K. K. Liu, W. Zhang, Y. H. Lee, Y. Ch. Lin, M. T. Chang, C. Y. Su, C. S. Chang, H. Li, Y. Shi, H. Zhang, C. S. Lai & L. J. Li. “Growth of large-area and highly crystalline MoS₂ thin layers on insulating substrates”. *Nano Lett.* 12, **2012**, 1538-1544.
- [26] S. Balendhran, J. Z. Ou, M. Bhaskaran, S. Sriram, S. Ippolito, Z. Vasic, E. Kats, S. Bhargava, S. Zhuiykov & K. Kalantar-Zadeh K. “Atomically thin layers of MoS₂ via two step thermal evaporation-exfoliation method”. *Nanoscale* 4, **2012**, 461-466.
- [27] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan & T. F. Heinz. “Atomically thin MoS₂: a new direct-gap semiconductor”. *Phys. Rev. Lett.* 105, **2010**, 136805.
- [28] T. Li & G. Galli. “Electronic properties of MoS₂ nanoparticles”. *J. Phys. Chem. C* 111, **2007**, 16192-16196.
- [29] J. A. Wilson, F. J. DiSalvo & S. Mahajan. “Charge density waves in metallic, layered, transition-metal dichalcogenides”. *Phys. Rev. Lett.* 32, **1974**, 882.
- [30] R. E. Peierls. “Quantum Theory of Solids”. *Oxford University Press*, **1995**, London.
- [31] J. A. Wilson, F. J. DiSalvo & S. Mahajan. “Charge-density waves and superlattices in the metallic layered transition metal dichalcogenides”. *Adv. Phys.* 24, **1975**, 117-201.
- [32] I. Guillaumon, H. Suderow, S. Vieira, L. Cario, P. Diener & P. Rodière. “Superconducting density of states and vortex cores of 2H-NbS₂”. *Phys. Rev. Lett.* 101, **2008**, 166407.
- [33] E. Revolinsky, G. A. Spiering & D. J. Beerntsen. “Superconductivity in the niobium–selenium system”. *J. Phys. Chem. Solids* 26, **1965**, 1029–1034.
- [34] T. Valla, A. V. Fedorov, P. D. Johnson, J. Xue, K. E. Smith & F. J. Disalvo. “Charge-density-wave-induced modifications to the quasiparticle self-energy in 2H-TaSe₂”. *Phys. Rev. Lett.* 85, **2000**, 4759-4762.
- [35] S. Nagata, T. Aochi, T. Abe, S. Ebisu, T. Hagino, Y. Seki & K Tsutsumi. “Superconductivity in the layered compound 2H-TaSe₂”. *J. Phys. Chem. Solids* 53, **1992**, 1259-1263.
- [36] M. Z. Hasan & C. L. Kane. “Colloquium: topological insulators”. *Rev. Mod. Phys.* 82, **2010**, 3045-3067.
- [37] X. -L. Qi & S. -C. Zhang. “Topological insulators and superconductors”. *Rev. Mod. Phys.* 83, **2011**, 1057-1110.
- [38] X. Qian, J. Liu. L. Fu & J. Li. “Quantum spin Hall effect in two-dimensional transition metal dichalcogenides”. *Science* 346, **2014**, 1344-1347.

- [39] A. A. Soluyanov, D. Gresch, Z. Wang, Q. Wu, M. Troyer, X. Dai & B. A. Bernevig. “Type-II Weyl semimetals”. *Nature* 527, **2015**, 495-498.
- [40] Z. Wang, D. Gresch, A. A. Soluyanov, W. Xie, S. Kushwaha, X. Dai, M. Troyer, R. J. Cava & B. A. Bernevig. “MoTe₂: a type-II Weyl topological metal”. *Phys. Rev. Lett.* 117, **2016**, 056805.
- [41] F. Y. Bruno, A. Tamai, Q. S. Wu, I. Cucchi, C. Barreteau, A. de la Torre, S. M. Walker, S. Riccò, Z. Wang, T. K. Kim, M. Hoesch, M. Shi, N. C. Plumb, E. Giannini, A. A. Soluyanov, and F. Baumberger. “Observation of large topologically trivial Fermi arcs in the candidate type-II Weyl semimetal WTe₂”. *Phys. Rev. B* 94, **2016**, 121112.
- [42] M. N. Ali, J. Xiong, S. Flynn, J. Tao, Q. D. Gibson, L. M. Schoop, T. Liang, N. Haldolaarachchige, M. Hirschberger, N. Ong & R. J. Cava. “Large, non-saturating magnetoresistance in WTe₂”. *Nature* 514, **2014**, 205-208.

Capítulo 3. Metodología y Técnicas Experimentales

El objetivo principal de este capítulo es detallar la metodología y los aspectos experimentales relacionados con el trabajo desarrollado en esta Tesis Doctoral.

El pilar central de esta Tesis consiste en el estudio del comportamiento del HfSe_2 bajo condiciones extremas de presión y temperatura. Para ello, las técnicas experimentales más empleadas han sido la espectroscopía Raman y la difracción de rayos X. Asimismo, los resultados experimentales obtenidos a través de estas técnicas se han complementado con medidas de absorción óptica y cálculos computacionales.

En este capítulo se detallarán los fundamentos y particularidades procedimentales de las técnicas empleadas en esta Tesis Doctoral para llevar a cabo los diferentes experimentos, prestando especial atención a las particularidades propias de la a alta presión. Asimismo, también se discutirá la metodología seguida para el análisis y tratamiento de los datos obtenidos. Tal y como se demostrará a lo largo de este capítulo, y al igual que ocurre con otras técnicas experimentales donde se ha implementado el uso de la alta presión, los datos obtenidos presentan ciertas complicaciones y singularidades que conviene abordar de manera específica y exhaustiva. Por este motivo, un adecuado tratamiento de los datos obtenidos es, sin duda, uno de los aspectos clave para poder extraer con garantía la mayor cantidad de información posible de cada experimento.

3.1. Celdas de alta presión

3.1.1. Evolución histórica y primeras técnicas de alta presión

El concepto de alta presión ya comenzó a ser utilizado a mediados del siglo XIX, cuando algunos geólogos y mineralogistas propusieron que la formación de ciertos minerales habría requerido de altas presiones y temperaturas [1,2]. Esta idea llevó, como es lógico, a intentar reproducir a escala de laboratorio condiciones similares a las alcanzadas en el interior de la Tierra con el fin de confirmar dichas hipótesis o con vistas a la síntesis de nuevas especies. Desde entonces, y al igual que ocurre con otras muchas disciplinas científicas, el avance en esta materia ha estado íntimamente ligado al desarrollo instrumental y la construcción de dispositivos experimentales adecuados, capaces de generar las presiones requeridas y soportar las condiciones necesarias.

Los primeros avances en la instrumentación de alta presión fueron posibles gracias a la labor pionera de P. W. Bridgman [3], comprendida aproximadamente entre 1910 y

1950. Durante esta etapa, Bridgman llevó a cabo estudios de propiedades fundamentales de la materia bajo presión tales como las ecuaciones de estado, la conductividad térmica, la viscosidad o la resistencia eléctrica, pudiendo alcanzar presiones de hasta 10 GPa.

Drickamer y sus colaboradores ampliaron el desarrollo instrumental iniciado por Bridgman, creando celdas de alta presión adecuadas para medidas de resistencia eléctrica, espectroscopía Mössbauer, difracción de rayos X y medidas de absorción óptica. Asimismo, los estudios de Drickamer fueron pioneros en la investigación de altas presiones aplicada al estado sólido [4,5]. Como consecuencia de todos los avances comentados hasta el momento, a mediados del siglo XX, el campo de las altas presiones se encontraba sumido en una vorágine que pronto desembocaría en la creación del dispositivo instrumental más relevante en esta disciplina. Se trata de la celda de yunques de diamante, conocida habitualmente como DAC, del inglés *Diamond Anvil Cell*.

Aunque era perfectamente conocido que el diamante constituía el material más duro, con buenas propiedades de transmisión de radiación (presenta una elevada transparencia en la región de rayos X, el visible y gran parte del infrarrojo), no fue hasta 1950 cuando Lawson y Tang emplearon por primera vez unos pequeños diamantes de 3 quilates para elaborar un dispositivo que permitió realizar medidas de rayos X a elevadas presiones [6].

En 1959, dos versiones diferentes de celdas tipo DAC fueron concebidas de forma independiente. Por un lado, el trabajo de Jamieson, Lawson y Nachtrieb en la Universidad de Chicago dio lugar a la posibilidad de realizar medidas de difracción de rayos X de polvo policristalino a altas presiones [7]. Por otra parte, Weir y sus colaboradores realizaron en paralelo otro diseño de la DAC, llevado a cabo en el *National Bureau of Standards* (NBS) en Maryland (EEUU) [8].

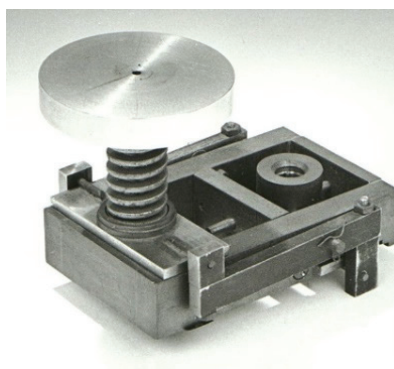


Figura 3.1. Fotografía de la celda DAC original, creada por Weir, Lippincott, van Valkenburg y Bunting.

Con este primer dispositivo, fueron capaces de realizar medidas de absorción en el infrarrojo. El diseño original de la DAC de Weir se muestra en la Figura 3.1.

Desde el modelo original diseñado en 1959 en el NBS, se llevó a cabo un desarrollo vertiginoso de las celdas tipo DAC. En este sentido, los avances más significativos estuvieron relacionados con la posibilidad de realizar medidas de difracción de rayos X en polvo (Piermarini y Wier 1962, [9]) y en monocristal (Weir, Block y Piermarini 1965, [10]), la introducción de una junta metálica o *gasket* para generar presiones hidrostáticas (Van Valkenburg 1965, [11]), la calibración de la presión mediante la fluorescencia del rubí (Barnett, Block y Piermarini 1973, [12]), el empleo de nuevos medios de transmisión para conseguir presiones hidrostáticas cercanas a los 10 GPa (Piermarini, Block y Barnett 1973, [13]) así como un gran número de cambios innovadores en el diseño mecánico (Piermarini y Block 1975, [14]). La mayor parte de las modificaciones fueron llevadas a cabo por el grupo del NBS, sentando las bases del diseño y funcionamiento de las DAC actuales. En 1976, H. K. Mao y P. M. Bell diseñaron la denominada DAC de ultra-alta presión, haciendo accesibles presiones de varios millones de atmósferas [15]. Por esta razón, también se denomina habitualmente celda de megabar, o celda Mao-Bell.

3.1.2. Funcionamiento de las celdas de yunques de diamante

El principio físico que sustenta el funcionamiento de las celdas de alta presión es muy sencillo: basta simplemente con recordar la definición de presión como una magnitud que relaciona la fuerza aplicada por unidad de superficie. Según esto, para conseguir grandes presiones, será necesario aplicar una fuerza muy elevada, minimizando la superficie sobre la cual se aplica. Como consecuencia, para conseguir presiones muy elevadas, es requisito indispensable operar con volúmenes de muestra muy reducidos.

El diseño más sencillo de las celdas de yunque consiste en un sistema que opera con dos yunques opuestos que comprimen la muestra, situada entre ambos. De esta forma, la presión accesible en el experimento estará condicionada por la superficie de contacto entre los yunques, permitiendo alcanzar presiones de incluso varios cientos de gigapascuales en algunos casos. La Figura 3.2 muestra un esquema de una celda de yunques en el cual se indican sus principales componentes.

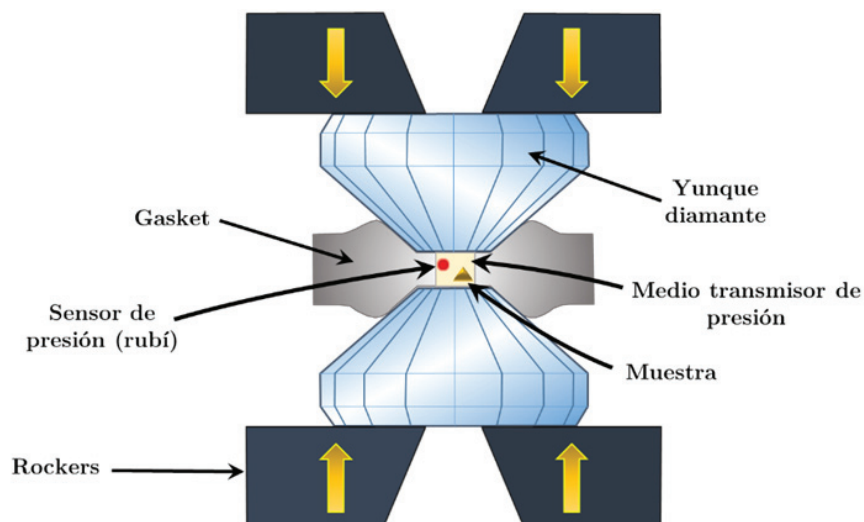


Figura 3.2. Esquema de funcionamiento de una celda de yunque. Al aplicar fuerza sobre los *rockers* o soportes de los yunques, se genera presión en el interior de la cavidad de la junta metálica (*gasket*).

Los materiales empleados habitualmente para construir los yunques suelen ser diamantes tallados (el uso de diamantes para las celdas de yunque supone el origen del nombre DAC, *Diamond Anvil Cell*) u otras gemas suficientemente duras, cuyas puntas son truncadas, conformando dos superficies planas conocidas también como *culets*. Estos materiales presentan una elevada dureza cuando son sometidos a esfuerzos de compresión, pero también exhiben una considerable fragilidad bajo situaciones de tensión y esfuerzos de cizalladura.

Los primeros diseños de celdas tipo DAC situaban la muestra directamente entre los dos *culets*, por lo que, lógicamente, este tipo de experimentos estaba limitado para el estudio exclusivo de muestras sólidas. Asimismo, cuando la muestra se localiza directamente entre los dos yunques, se encuentra sometida a condiciones no hidrostáticas. En esta situación, existe un gradiente de estrés desde la zona central de la superficie plana del yunque hasta la zona más externa, tal y como se observa en la Figura 3.3(a) a través del perfil de presión representado mediante la traza naranja. En estos casos se dice que la muestra está sometida a compresión uniaxial, pues la presión generada es consecuencia de la aplicación de fuerza en una única dirección.

Para solventar este inconveniente, se implementó una modificación experimental consistente en la introducción de una fina lámina metálica entre los dos yunques. Dicha junta metálica, conocida habitualmente como *gasket*, presenta una perforación, donde se aloja la muestra y un medio transmisor de presión (PTM) con el fin de distribuir de

forma homogénea la presión en todo el compartimento de muestra. Con esta nueva configuración instrumental, el gradiente de presión ejercido sobre la muestra se reduce considerablemente, alcanzando condiciones prácticamente hidrostáticas. Tal y como puede observarse en la Figura 3.3(b), el perfil de presión en este caso es prácticamente uniforme a lo largo de la cavidad de la muestra.

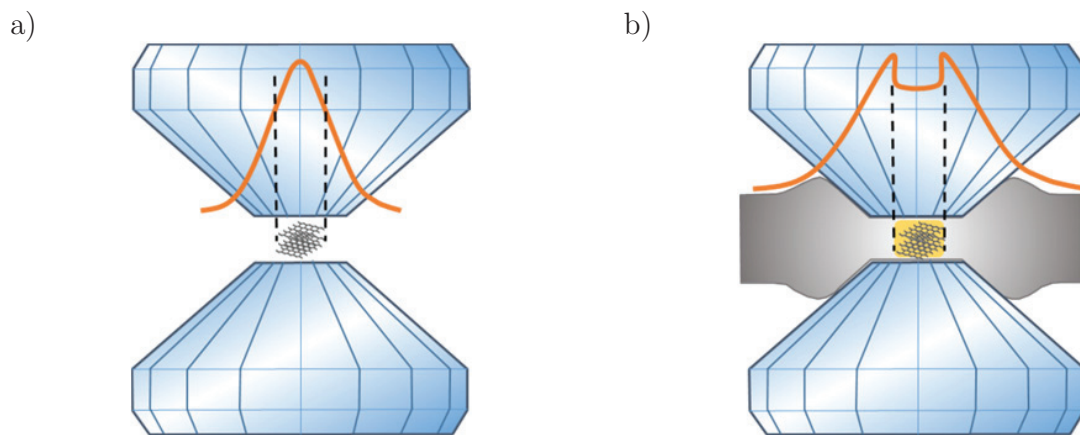


Figura 3.3. Configuración de una celda DAC en condiciones a) uniaxiales y b) hidrostáticas. La línea naranja indica el perfil de presión en el interior de la celda. En medidas uniaxiales, (ausencia de *gasket*), se genera un gradiente de presión a lo largo de la superficie del yunque, mientras que en condiciones hidrostáticas, el perfil de presión es uniforme a lo largo de toda la cavidad de muestra.

Por último, cabe señalar que los experimentos de alta presión, y en particular, la utilización de celdas DAC conlleva una dificultad experimental considerable. En este sentido, merece la pena mencionar que el éxito en un experimento de alta presión está fuertemente condicionado por la preparación instrumental del mismo, lo cual implica una importante contribución pseudo-artesanal y una gran experiencia por parte del usuario. El escaso volumen de muestra, así como el reducido tamaño de todos los elementos que intervienen en la celda DAC (típicamente, la muestra ha de ser confinada en una cavidad de 100 o 200 μm de diámetro) hacen prácticamente obligatorio el uso de técnicas microscópicas para desarrollar todo el montaje y preparación del experimento.

3.1.3. Celdas utilizadas

Para los experimentos llevados a cabo en esta Tesis Doctoral, hemos empleado una celda DAC tipo Merrill-Bassett diseñada y construida en nuestro grupo de investigación. A continuación, se describen las particularidades de esta celda, así como los elementos que

conforman la configuración instrumental empleada en esta Tesis (yunques, *gaskets*, medio transmisor de presión, sensor de presión, etc.).

Las celdas tipo Merrill-Bassett son probablemente las más extendidas entre los laboratorios de alta presión y se caracterizan por un diseño sencillo y compacto, de gran estabilidad, y especialmente útil en estudios de difracción de rayos X y espectroscopía gracias a su sencilla implementación en el soporte de un goniómetro o un microscopio óptico. Asimismo, hay que tener en cuenta que este tipo de celdas presentan una geometría muy optimizada, con una elevada estabilidad mecánica que permite alcanzar presiones muy altas. Además, estas celdas también son especialmente adecuadas para estudios en los que se requiere enfriar o calentar considerablemente la muestra, pues la cantidad de material empleado en la construcción de la celda es el mínimo posible, y por tanto la operación de enfriamiento o calefacción se desarrolla de forma más factible.

La Figura 3.4 muestra un esquema de una DAC Merrill-Bassett típica, así como una fotografía de una de las celdas empleadas en nuestros experimentos. Las celdas tipo Merrill-Bassett están constituidas por dos placas, sobre las cuales se montan los *rockers*, que actúan como soporte de los yunques. Ambas placas se enfrentan mediante un sistema de vástagos o guías. Asimismo, para ejercer la fuerza sobre los yunques, las placas son comprimidas entre sí gracias a varios tornillos. Existen diferentes modelos, siendo más habituales los diseños con tres vástagos y tres tornillos, tal y como representa en la Figura 3.4.

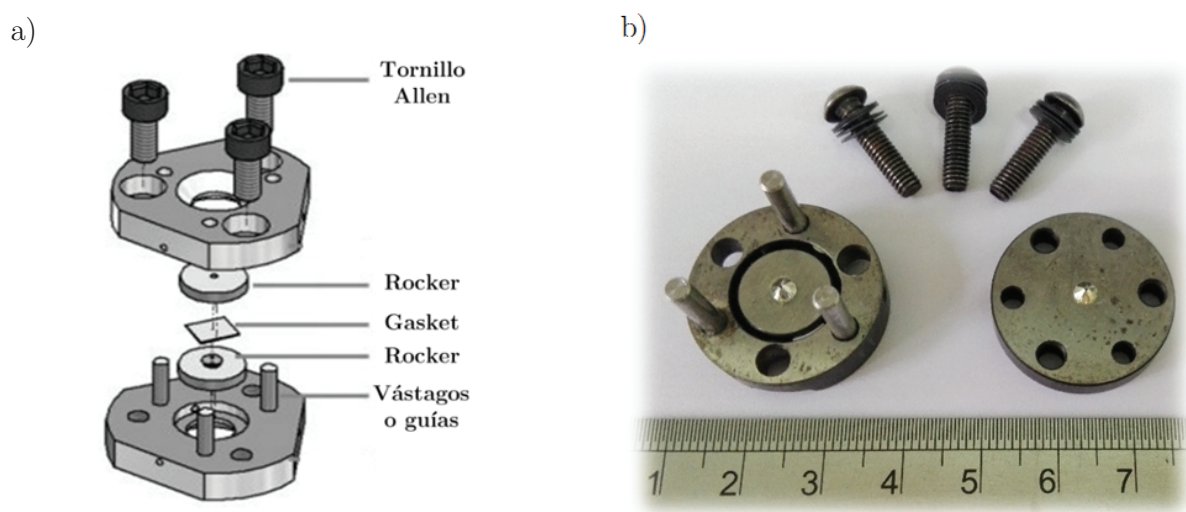


Figura 3.4. a) Esquema del diseño de una celda DAC tipo Merrill-Bassett típica. b) Fotografía de la celda DAC tipo Merrill-Bassett empleada durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral.

➤ *Elección de los yunques y alineamiento de la DAC*

Un aspecto importante a tener en cuenta durante la preparación de un experimento de alta presión es el tamaño y material de los yunques a emplear. En nuestro caso, para el montaje de las celdas durante el transcurso de la Tesis hemos elegido yunques de diamante con diámetros de *culet* que han variado entre las 400 y 600 μm . La elección del tamaño de yunque está condicionada principalmente por la máxima presión deseada. Aunque no es posible establecer una relación exacta, existe una estimación ampliamente aceptada sobre la máxima presión alcanzable y el diámetro del *culet* en yunques de diamante [16]:

$$P_{\text{max}} \text{ (GPa)} = \frac{12.5}{d^2(\text{mm})} \quad (3.1)$$

Según esta estimación, yunques con diámetros de 600 a 400 μm nos permitirían alcanzar presiones máximas comprendidas entre aproximadamente 35 y 80 GPa, respectivamente, lo cual es un límite muy razonable.

En este sentido, hay que tener en cuenta que trabajar con yunques muy pequeños (diámetro de *culet* por debajo de 300 μm) dificulta enormemente la preparación del experimento (alineamiento de los yunques, perforación del *gasket*, etc.). Por otra parte, es importante tener en consideración que el valor óptimo del tamaño del agujero en el *gasket* está entre un tercio y la mitad del diámetro del *culet*. Por este motivo, en algunos casos resulta aconsejable utilizar yunques no excesivamente pequeños, con el fin de obtener cavidades de muestra suficientemente grandes. A modo de ejemplo, en los experimentos de difracción de rayos X llevados a cabo en nuestro laboratorio, el haz de rayos X empleado tiene un diámetro aproximado de 300 μm (las particularidades de los experimentos de difracción realizados se comentarán en la sección 3.2 de este capítulo). Como consecuencia, el diámetro del agujero no debería ser inferior a este valor y, por tanto, el tamaño de yunque recomendable estaría en torno a 600 μm .

Una de las operaciones más críticas durante la preparación de un experimento de alta presión consiste en el alineamiento de los yunques. Un montaje donde los yunques no están correctamente alineados conduce a la creación de zonas que actúan como concentradores de tensiones, provocando un mal funcionamiento de la celda de presión y, en el peor de los casos, derivando en la posible fractura de los yunques.

Tenemos que considerar dos posibles formas de alineamiento, y ambas deben estar correctamente optimizadas para que la celda funcione en condiciones satisfactorias. Por una parte, el alineamiento angular, el cual controla el paralelismo entre las superficies planas que se enfrentan en los yunques. Por otro lado, el centrado o alineamiento horizontal, el cual controla que las superficies de los *culets* estén perfectamente enfrentadas. La Figura 3.5 muestra varias situaciones posibles durante el proceso de alineamiento de los diamantes en una celda DAC. Cuando la celda está adecuadamente alineada y los dos yunques entran en contacto, la reflexión de la luz entre las dos superficies de los *culets* es capaz de provocar un patrón de interferencia, conocido como anillos de Newton. Cuando se cumple esta condición, es posible observar fácilmente este patrón de interferencia en la interfase entre diamantes, tal y como muestran las fotografías inferiores de la Figura 3.5, tomadas a través del microscopio óptico.

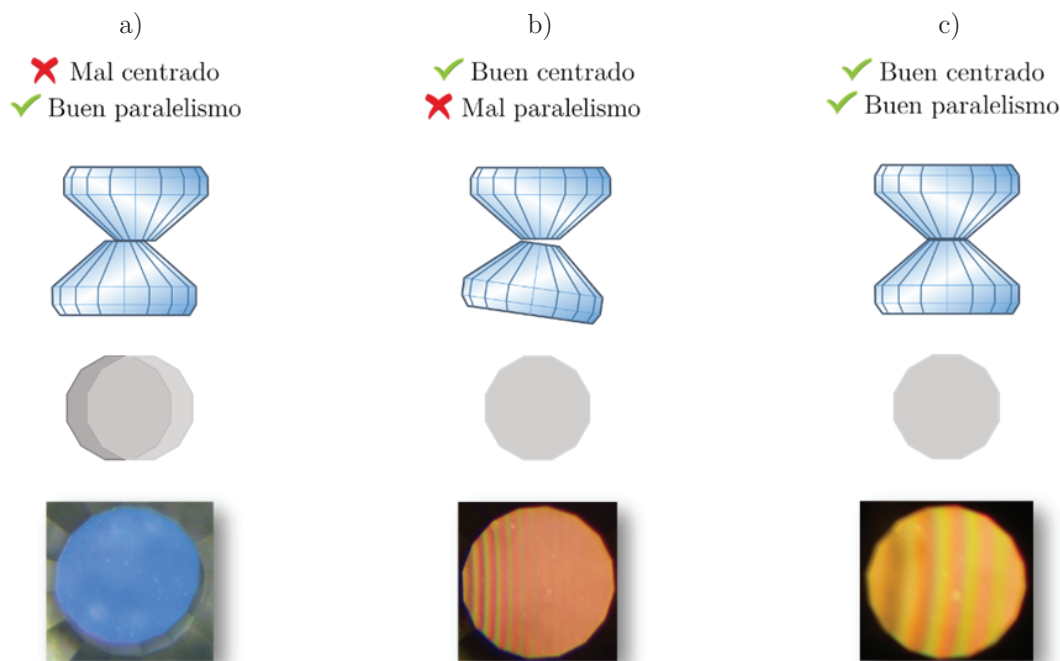


Figura 3.5. Diferentes situaciones de alineamiento de los yunques en una celda DAC. a) Los yunques no están correctamente centrados. b) Buen alineamiento horizontal, mal alineamiento angular. El patrón de interferencia se concentra en una zona concreta del *culet*, indicando que los yunques están más próximos en esa región (en este caso, en el lado izquierdo del *culet*) c) Buen alineamiento horizontal y angular. El patrón de interferencia está distribuido uniformemente y se observan pocas líneas de interferencia, lo cual asegura un correcto alineamiento.

En el caso de las celdas empleadas, el alineamiento se realiza manteniendo uno de los yunques inmóvil, mientras se modifica la posición relativa del otro a través de unos controles micrométricos. Se considera un alineamiento correcto cuando el patrón de

interferencia está distribuido uniformemente a lo largo de todo el *cullet* y presenta el menor número posible de franjas.

➤ *Gaskets*

En cuanto a los *gaskets* empleados, en nuestro caso se ha escogido el acero inoxidable como material más adecuado. El tipo de metal escogido condiciona también la máxima presión alcanzable, así como el tamaño de yunque necesario. Metales muy blandos como el oro o el cobre son buenos candidatos para experimentos a muy bajas presiones (casi siempre por debajo de 2 o 3 GPa). Los metales más duros como el renio, iridio y wolframio se emplean habitualmente en experimentos por encima de 100 GPa. El acero inoxidable presenta unas propiedades mecánicas razonables para alcanzar un buen compromiso en experimentos hasta 50 GPa.

➤ *Medio transmisor de presión (PTM)*

En cuanto a los medios hidrostáticos empleados, éstos pueden ser sólidos, líquidos o incluso gases, dependiendo de las condiciones de medida, el tipo de muestra y el objetivo del experimento. No obstante, es importante destacar que cada PTM posee un intervalo de presiones característico en el cual presenta un comportamiento hidrostático adecuado. Fuera de dicho intervalo, el PTM cristaliza o solidifica, y por tanto las condiciones hidrostáticas se degradan considerablemente. En la Tabla 3.1 se encuentran resumidos algunos de los medios hidrostáticos más estudiados [17, 18]. Los datos suministrados están referidos a temperatura ambiente.

Las mezclas de metanol/etanol y el aceite de silicona son medios transmisores de presión empleados con mucha frecuencia, aunque resultan particularmente atractivas las condiciones hidrostáticas características de los gases, especialmente el He. Como contrapartida, hay que destacar la dificultad experimental que presenta la utilización de gases como medios hidrostáticos, pues requieren técnicas criogénicas para realizar la carga de la celda. En nuestro caso, para la mayor parte de los experimentos hemos empleado aceite de silicona, gracias a su límite de hidrostaticidad razonable y a su mayor facilidad para la manipulación (es menos volátil y más viscoso que los alcoholes). En algunos experimentos realizados en grandes instalaciones también hemos empleado He para conseguir condiciones de mejor hidrostaticidad.

Tabla 3.1. Medios hidrostáticos más empleados en celdas DAC. La $P_{\text{límite}}$ hace referencia a la presión límite por encima de la cual se deterioran las condiciones de hidrostaticidad.

Medio hidrostático	$P_{\text{límite}}$ (GPa)
Metanol	8
Metanol/Etanol 4:1	10
n-pentano/isopentano 1:1	7
Aceite de silicona	12
Ne	15
Ar	9
He	>60
N ₂	13
NaCl	<5
CsI	<8

➤ *Sensor de presión*

Durante un experimento de alta presión, una de las dificultades experimentales más habituales consiste en la determinación precisa y reproducible de la presión en el interior de la cavidad donde se aloja la muestra. Típicamente, este problema se aborda introduciendo, además de la muestra y el correspondiente medio hidrostático, un sensor de presión. En particular, el método más extendido para determinar la presión en experimentos con celdas de yunque, y empleado mayoritariamente en esta Tesis, está basado en el desplazamiento con la presión que experimenta la luminiscencia del rubí (Al_2O_3 dopado con una pequeña cantidad de Cr^{3+}). De esta forma, haciendo un seguimiento del desplazamiento del centro de las líneas de emisión R_1 y R_2 puede determinarse la presión a través de diversas relaciones propuestas en la literatura [19, 20, 21].

Las líneas de emisión R_1 y R_2 están centradas a presión ambiente (λ_0) en torno a 694.3 nm y 692.8 nm, respectivamente, y corresponden a transiciones electrónicas desde los estados del doblete 2E hasta el estado fundamental 4A_2 del Cr^{3+} en el entorno octaédrico de la red de Al_2O_3 (Figura 3.6(a)).

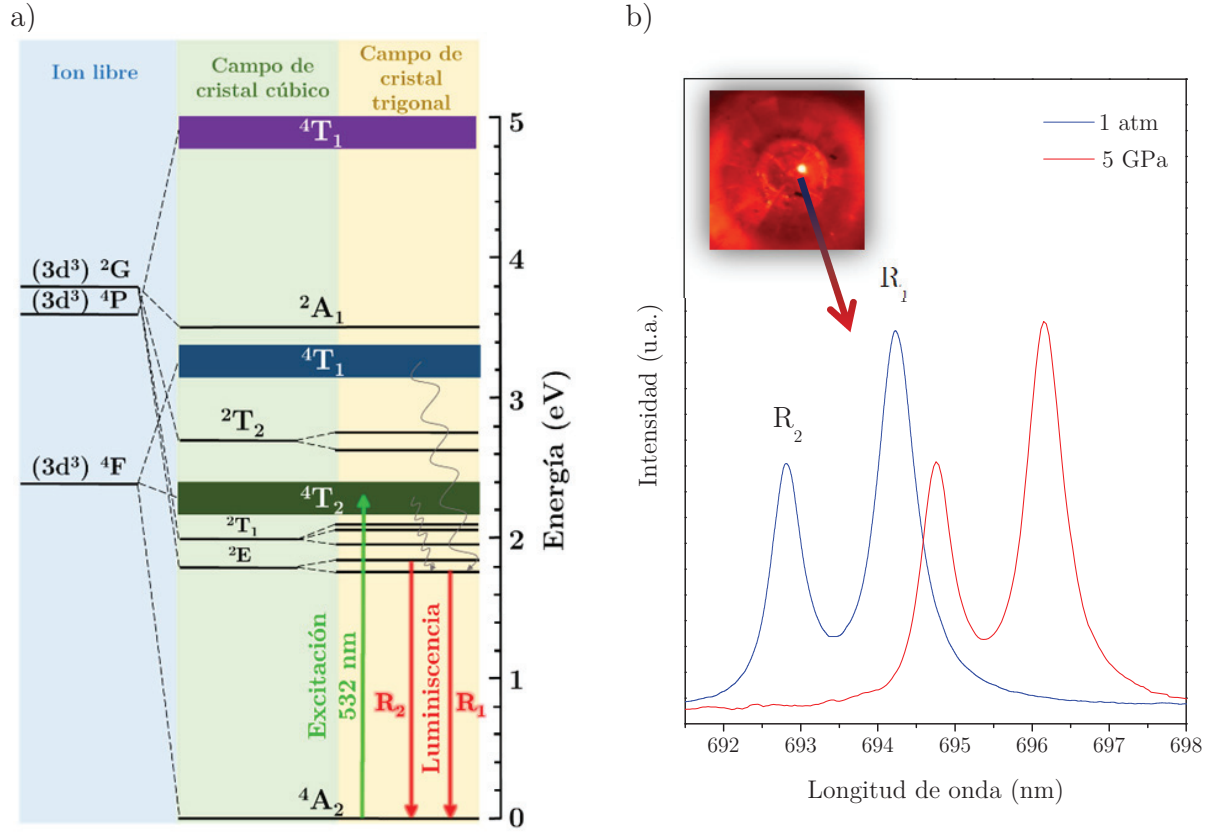


Figura 3.6. a) Diagrama de estados electrónicos para el rubí a presión ambiente. Las líneas de emisión R_1 y R_2 corresponden a la transición electrónica ${}^2E \leftarrow {}^4A_2$. b) Espectros de luminiscencia del rubí a presión ambiente y 5 GPa, mostrando las líneas R_1 y R_2 .

Al aumentar la presión, las líneas R_1 y R_2 presentan un desplazamiento batocrómico, tal y como se aprecia en la Figura 3.6(b). En particular, recientemente se han revisado las ecuaciones empíricas para cuantificar este fenómeno, proponiéndose la siguiente expresión para describir el comportamiento de P (GPa) en función de λ (nm) [22]:

$$P \text{ (GPa)} = 1884 \cdot \left(\frac{\lambda}{\lambda_0} - 1 \right) \cdot \left[1 + 5.5 \cdot \left(\frac{\lambda}{\lambda_0} - 1 \right) \right] \quad (3.2)$$

Por otra parte, este sensor de presión también proporciona información sobre la posible pérdida de hidrostaticidad de la muestra durante el experimento, manifestándose como un ensanchamiento asimétrico de las líneas R_1 y R_2 .

Por último, cabe señalar que en algunos experimentos de difracción de rayos X también se ha empleado cobre y oro en forma de polvo policristalino como sensores de presión complementarios, gracias al conocimiento detallado de sus ecuaciones de estado.

3.2. Difracción de rayos X

3.2.1. Fundamentos

El fenómeno de la difracción surge de la interferencia (constructiva y destructiva) de los fotones dispersados elásticamente por la densidad electrónica de los átomos que constituyen un determinado medio material. En el caso particular de la difracción de rayos X (XRD, del inglés *X-ray Diffraction*), el intervalo de longitudes de onda de la radiación electromagnética empleada es comparable con las distancias interatómicas en un sólido cristalino, típicamente del orden de varios Ångströms (Å). Como consecuencia, la interferencia de los rayos X dispersados por diferentes planos atómicos de la red cristalina formará un patrón de difracción característico de esa estructura cristalina, a partir del cual es posible determinar las posiciones relativas de los átomos dentro del cristal.

Para satisfacer la condición de interferencia constructiva en la radiación dispersada con una longitud de onda λ , es necesario que la diferencia de caminos ópticos entre haces sea igual a $n\lambda$, donde n corresponde a un múltiplo entero. Esta condición viene dada en el caso de la XRD por la siguiente expresión, conocida como ley de Bragg:

$$2d_{hkl}\sin(\theta) = n\lambda \quad (3.3)$$

donde d_{hkl} corresponde al espaciado interplanar para una familia de planos atómicos hkl , θ es el ángulo de la radiación incidente, n es el orden de difracción y λ la longitud de onda de la radiación.

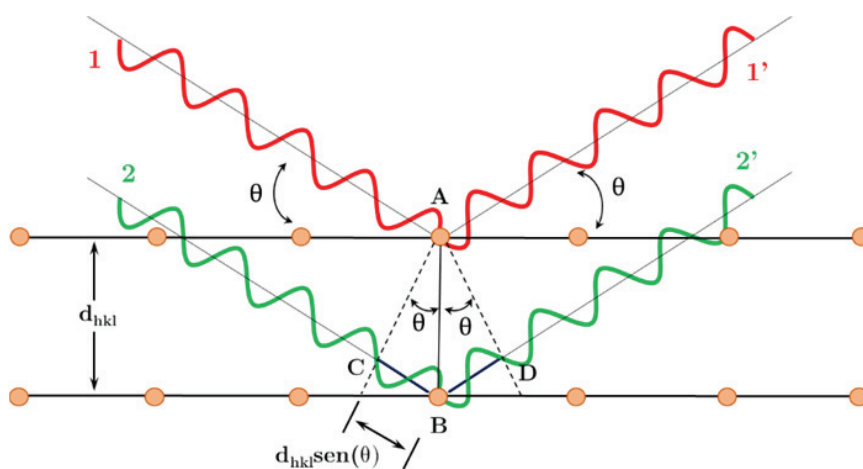


Figura 3.7. Representación esquemática de la condición geométrica de interferencia constructiva según la ley de Bragg.

Para explicar mejor el origen de la expresión anterior, consideremos un frente de ondas formado por dos haces coherentes (en fase) incidiendo sobre un determinado material cristalino, tal y como se ejemplifica en la Figura 3.7. El sólido está representado mediante dos planos reticulares con los mismos índices hkl y separados por una distancia d_{hkl} . La radiación coherente (haces 1 y 2) incide sobre los planos atómicos con un ángulo θ , generando dos haces dispersados (1' y 2') por los átomos A y B. Según este esquema, la interferencia entre los haces dispersados será constructiva a un ángulo θ cuando la diferencia de caminos recorridos entre ambos sea igual a un número entero de longitudes de onda, $n\lambda$. Según la Figura 3.7, esta diferencia de caminos corresponde a la suma de segmentos $CB + BD$, sabiendo que se cumplen las siguientes relaciones trigonométricas:

$$\overline{CB} = \overline{BD} = d_{hkl} \sin(\theta) \rightarrow \overline{CB} + \overline{BD} = 2d_{hkl} \sin(\theta) \quad (3.4)$$

La amplitud de la radiación dispersada por una partícula es inversamente proporcional a su masa. Asimismo, teniendo en cuenta que la intensidad de la radiación dispersada es proporcional al cuadrado de la amplitud, podemos concluir que la radiación dispersada por un electrón es del orden de 10^6 veces más intensa que la dispersión generada por un protón. Por este motivo, en XRD se considera que la contribución de las partículas nucleares cargadas es prácticamente despreciable frente a la dispersión producida por la densidad electrónica. En este sentido, la capacidad de un determinado átomo para dispersar la radiación está cuantificada por su factor atómico de dispersión, f_n , siendo este mayor para elementos con mayor peso atómico Z .

En el caso de muestras formadas por un único monocristal, los experimentos de difracción consisten en la adquisición secuencial del mayor número de reflexiones posibles mediante la rotación de la muestra. Según esta estrategia, es necesario orientar de múltiples formas la muestra, obteniendo para cada orientación un patrón de difracción característico (patrones de puntos, tal y como se ejemplifica en la Figura 3.8(a)).

Sin embargo, no siempre es posible disponer de un monocristal de tamaño y calidad adecuadas. Las técnicas de difracción de polvo policristalino son ideales con propósitos de identificación y de caracterización de sustancias de estructura conocida. Estos experimentos son una simple extensión del fundamento expuesto para difracción de monocristal, únicamente con la excepción de que en este caso la muestra está constituida por muchos cristales orientados al azar. Teniendo en cuenta que cada cristal generará los haces difractados correspondientes, el patrón de difracción obtenido para muestras policristalinas no es más que la suma de las reflexiones generadas simultáneamente por

todos los cristales, resultando en un patrón de anillos concéntricos, tal y como se muestra en la Figura 3.8(b).

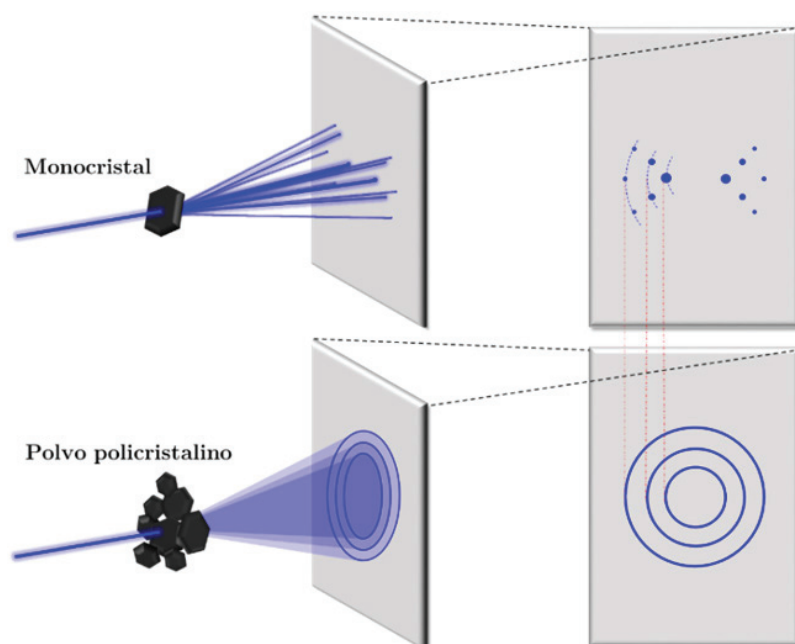


Figura 3.8. Fenómeno de difracción en un experimento de monocristal (esquema superior) y en un experimento con polvo policristalino (esquema inferior).

3.2.2. Difracción de rayos X a alta presión

A priori, los experimentos de XRD a alta presión permiten obtener el mismo tipo de información estructural que se obtiene mediante técnicas de XRD a presión ambiente. Sin embargo, las particularidades instrumentales asociadas al uso de celdas de alta presión durante el experimento limitan en muchos casos la adquisición de datos para llevar a cabo un estudio estructural completo. Más concretamente, las restricciones experimentales son debidas esencialmente a tres factores: el pequeñísimo volumen de muestra empleado, las señales e interferencias generadas por todos los elementos que conforman el entorno de la muestra (yunques, *gasket*, medio transmisor de presión, etc.) y, por último, las imposiciones geométricas de la propia celda DAC. Estas consideraciones pueden entenderse más fácilmente a la vista del esquema experimental presentado en la Figura 3.9.

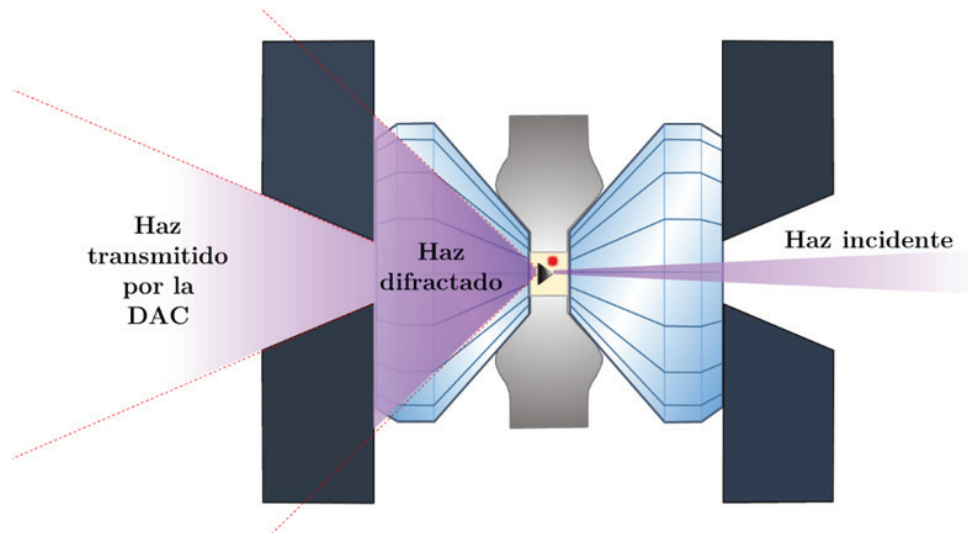


Figura 3.9. Configuración instrumental en un experimento de XRD con una celda DAC. El haz primario es focalizado en la muestra. La limitada apertura angular de la celda restringe la adquisición de gran parte de los haces difractados.

A pesar de las dificultades instrumentales, gracias al desarrollo y perfeccionamiento de la instrumentación disponible, las técnicas de difracción se encuentran entre las estrategias más empleadas actualmente a la hora de llevar a cabo estudios de alta presión. Los avances en fuentes de rayos X con mejores especificaciones (tanto tubos de rayos X convencionales como fuentes de radiación sincrotrón) y detectores más eficientes y rápidos (típicamente detectores de área tipo CCD) han supuesto una ayuda muy destacable a la hora de obtener datos de difracción razonablemente satisfactorios en experimentos de alta presión.

Existen dos modos de operación a la hora de realizar experimentos de difracción a alta presión: empleando radiación monocromática con una longitud de onda constante (ADXRD, *Angle Dispersive X-Ray Diffraction*), o trabajando a un ángulo de reflexión θ constante (EDXRD, *Energy Dispersive X-Ray Diffraction*). La técnica de dispersión en ángulos permite obtener mayor resolución mientras que el modo de dispersión de energías asegura adquisiciones más rápidas [23, 24]. No obstante, el avance en las fuentes de rayos X (por ejemplo, los tubos con ánodos rotatorios, tubos de microfoco o instalaciones sincrotrón de tercera generación) y detectores de área más sensibles permiten actualmente completar la adquisición de datos de difracción en tiempos muy asequibles, en algunos casos del orden de pocos minutos o incluso segundos. Por este motivo, la técnica de difracción dispersiva en ángulos se impone con rotundidad frente a la difracción dispersiva en energías, reservando esta última para experimentos muy específicos de resolución temporal.

Tal y como se ha mencionado al inicio de esta sección, una de las principales dificultades experimentales de las técnicas de alta presión reside en la miniaturización de los elementos que constituyen las celdas de alta presión. En este sentido, los escasos volúmenes de muestra representan un fuerte inconveniente a la hora de abordar un experimento de difracción a alta presión. Esta consideración es especialmente importante en experimentos de difracción con muestras de polvo policristalino. La obtención de patrones de difracción de polvo adecuados requiere de una buena estadística, lo cual se garantiza al disponer de una muestra con un gran número de cristales orientados al azar. Para ilustrar esta problemática, consideremos a modo de ejemplo una muestra de polvo policristalino confinada en una DAC, de tal manera que la muestra presente geometría cilíndrica con unas dimensiones de $10\text{ }\mu\text{m}$ de diámetro y $10\text{ }\mu\text{m}$ de espesor, es decir, un volumen de $785\text{ }\mu\text{m}^3$. Si asumimos un tamaño óptimo de cristal de $1\text{ }\mu\text{m}^3$ [25] y un empaquetado efectivo al 100% de todos los cristales, la muestra contendría tan solo 785 cristalitas, lo cual representa una cantidad verdaderamente pequeña cuando se compara con los millones de cristalitas presentes en un capilar de polvo policristalino convencional. Para intentar mejorar la estadística en la adquisición de datos, en ocasiones se realiza un movimiento rotatorio de la DAC de unos pocos grados durante el experimento, lo cual ayuda a aumentar el volumen muestreado.

Otro de los obstáculos asociados a los experimentos de difracción a alta presión son las interferencias generadas por todos los elementos del entorno de la muestra. Estas interferencias pueden presentarse en forma de difracción, absorción o dispersión incoherente, empeorando en cualquier caso la relación señal/ruido, debilitando la señal procedente de la muestra o incluso llegando a enmascararla. Para demostrar esta circunstancia, en la Figura 3.10(a) se muestra el patrón de difracción de una muestra de NbSe_2 contenida en un capilar de vidrio utilizado habitualmente para difracción convencional de polvo, mientras que el patrón de la Figura 3.10(b) corresponde a la misma muestra dentro de una de nuestras celdas DAC a presión ambiente. Ambas imágenes han sido adquiridas en las mismas condiciones instrumentales y experimentales.

Como puede observarse fácilmente en la Figura 3.10, la primera limitación que impone el uso de la celda DAC es relativa al número de reflexiones (anillos) observables, es decir, el intervalo angular 2θ accesible. La propia celda DAC condiciona el ángulo máximo con el que pueden ser observables los haces difractados (recuérdese el esquema de la Figura 3.9). En este sentido, es posible modificar ligeramente el diseño de la celda empleada, incrementando la apertura angular de las ventanas ópticas de los *rockers*. Sin

embargo, el margen de mejora es limitado si se desea no comprometer la estabilidad mecánica de la celda. Asimismo, existen yunques especialmente diseñados para experimentos de difracción, los cuales se engarzan directamente en los *rockers* de la celda y permiten un acceso óptico con mayor apertura angular. Esta configuración es conocida como diseño Boehler-Almax [26].

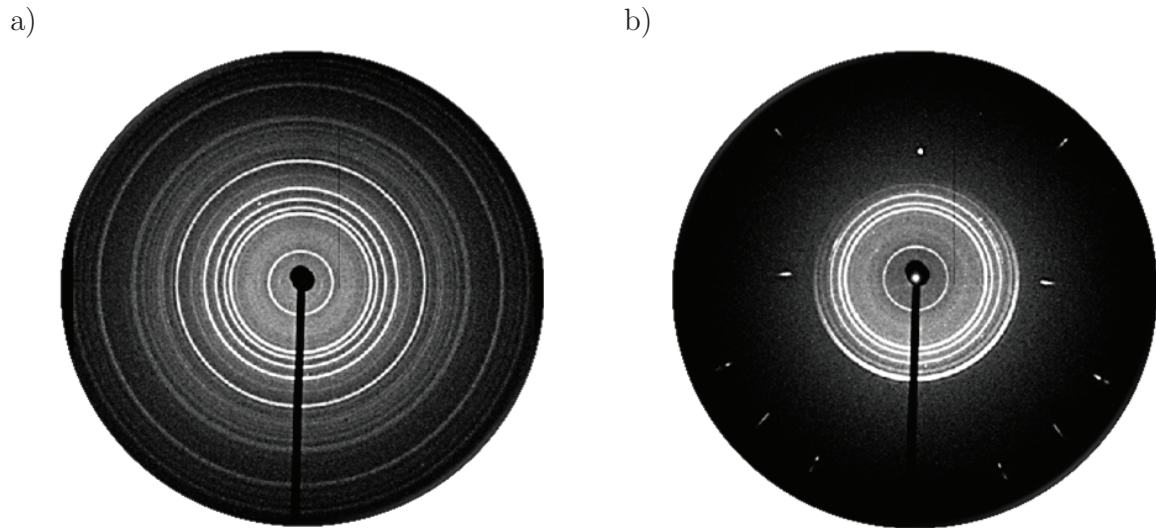


Figura 3.10. Patrones de difracción de una misma muestra de polvo policristalino de NbSe₂. a) Muestra contenida en un capilar de vidrio de 0.3 mm de diámetro. b) Muestra confinada en la celda DAC.

Otra de los problemas característicos de los experimentos de XRD a alta presión es la intensa señal derivada de los monocristales de diamante empleados como yunques. En la Figura 3.10(b) se pueden observar los puntos (*spots*) brillantes correspondientes a las reflexiones del diamante, siendo necesario eliminar estas contribuciones durante el tratamiento de los datos. Asimismo, los diamantes presentan una fuerte señal de absorción cuando se emplean radiaciones con una energía inferior a 10 keV.

En la Figura 3.10(b) también puede apreciarse la contribución correspondiente a la difracción del *gasket* metálico. En este caso, la lámina metálica es un material policristalino, por lo que genera una señal en forma de anillo. En algunos casos, esta señal puede llegar a ser especialmente molesta cuando solapa con algún anillo difractado por la propia muestra. Para evitar esta contribución, o minimizar su efecto, es posible controlar dos factores. Por un lado, seleccionar un material adecuado para el *gasket*, teniendo en cuenta que su señal de difracción no contenga reflexiones con mismo desplazamiento 2θ que la muestra o incluso que su señal de difracción sea lo más débil posible. Por otra parte, si fuera posible instrumentalmente, lo ideal es reducir el diámetro del haz incidente

hasta un tamaño considerablemente más pequeño que el agujero del *gasket*, garantizando así que el haz se focaliza exclusivamente en la muestra y no interacciona con la junta metálica. Habitualmente, esta última estrategia puede llevarse a cabo tan solo en instalaciones sincrotrón, donde la óptica disponible permite trabajar con haces extremadamente finos (por debajo de los 20 μm).

3.2.3. Equipos utilizados

Las medidas de difracción de rayos X bajo presión presentadas en esta Tesis Doctoral se han realizado en diferentes equipos, para los cuales se detallan a continuación las características instrumentales más importantes.

➤ *Difractómetro de monocristal Xcalibur-Oxford Diffraction*

El difractómetro Xcalibur de la firma Oxford Diffraction, perteneciente a nuestro grupo de investigación, es un difractómetro de cuatro círculos con geometría kappa, tal y como se muestra en la Figura 3.11(a). Los goniómetros de cuatro ejes en geometría kappa presentan una mecánica muy precisa, que mediante tres giros (ω , κ y ϕ) permiten colocar el cristal en cualquier orientación del espacio. En estas condiciones, un cuarto eje de giro (θ), que sustenta el detector, se coloca en condiciones de recoger el haz difractado. La Figura 3.11(b) muestra un esquema del goniómetro de cuatro ejes de geometría kappa.

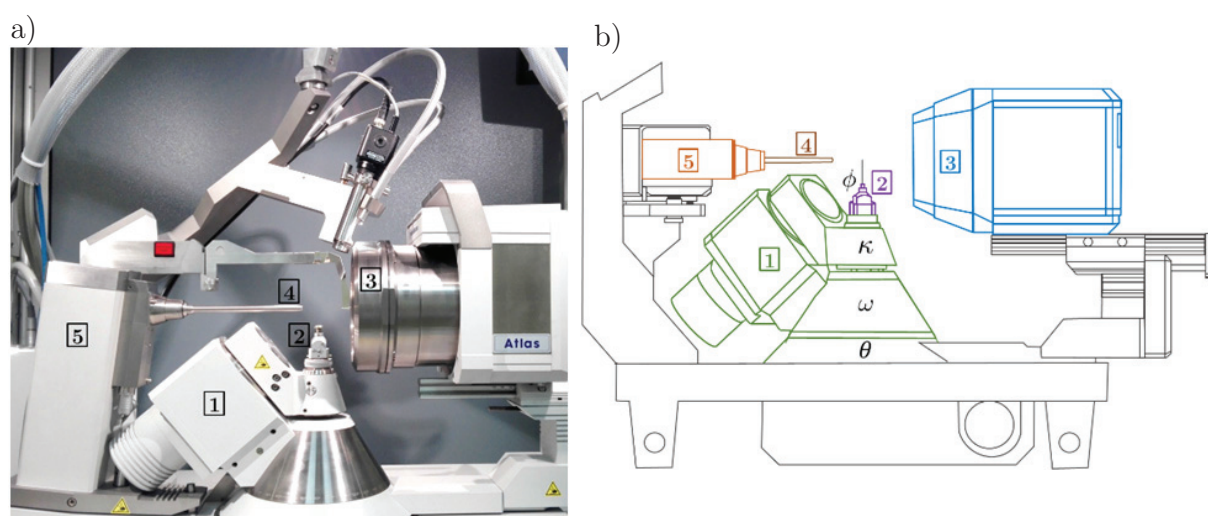


Figura 3.11. a) Difractómetro Xcalibur situado en nuestro laboratorio de la Universidad Complutense. b) Esquema de la configuración de un goniómetro de cuatro círculos con geometría kappa.

El difractómetro está equipado con un tubo de rayos X con ánodo de molibdeno, del cual se elimina la radiación K_{β} y se obtiene únicamente el doblete $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$ del Mo (0.7093 y 0.7136 Å, respectivamente). Esta longitud de onda, sustancialmente más corta que la obtenida con ánodos convencionales de Cu (en torno a 1.54 Å), permite observar las reflexiones de Bragg a valores más pequeños de 2θ , lo cual resulta muy útil en experimentos con celdas DAC donde el intervalo angular accesible es muy restringido. Los parámetros de funcionamiento óptimos del ánodo de Mo son 50 kV y 40 mA.

El sistema de detección está formado por un detector CCD Atlas de 135 mm de diámetro. El CCD contiene un chip centelleante de $Gd_2O_2S:Tb$ de 2048x2048 píxeles (cada píxel tiene unas dimensiones de 48 μm), protegido por una ventana de berilio y enfriado a una temperatura de -40 °C a través de un sistema Peltier. El difractómetro está dotado con una cámara de vídeo que facilita el alineamiento de la muestra en el goniómetro y permite a su vez registrar con precisión las dimensiones de la muestra para efectuar la corrección de absorción.

La celda DAC tipo Merrill-Bassett se acopla fácilmente en el goniómetro del difractómetro mediante un soporte adaptado para tal efecto, tal y como se muestra en la Figura 3.12. El haz proveniente del tubo de rayos X se focaliza en la muestra a través de un colimador. En el caso de experimentos con celdas DAC, hemos empleado el colimador más pequeño disponible, con un diámetro de 300 μm .

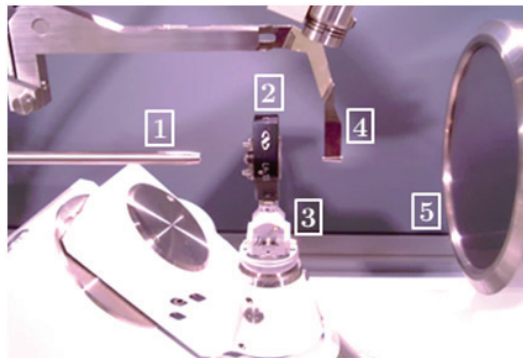


Figura 3.12. Fotografía de la celda DAC montada en el goniómetro del difractómetro; (1) Colimador, (2) celda DAC en el soporte adaptado, (3) cabeza goniométrica, (4) *beamstop* y (5) detector CCD.

Dadas las limitaciones instrumentales propias de la técnica de difracción a alta presión, el difractómetro Xcalibur se ha empleado esencialmente con el fin de realizar experimentos preliminares de difracción. En este sentido, cabe señalar que la adquisición

de datos con este equipo ha permitido obtener una cantidad de información suficiente para realizar posteriormente varias propuestas competitivas de experimento en diferentes instalaciones de radiación sincrotrón, en su mayoría aceptadas y que han dado lugar a varios experimentos en las siguientes líneas de ALBA y ESRF.

➤ *Línea MSPD-BL04 del Sincrotrón ALBA (Barcelona)*

La línea MSPD-BL04 está formada por dos estaciones de trabajo. Una de ellas está destinada a la realización de experimentos de XRD de polvo policristalino de alta resolución, mientras que la otra se dedica en exclusiva a experimentos de XRD a alta presión. Ambas estaciones de trabajo permiten modular la energía del haz sincrotrón entre 8 y 50 keV, con un flujo aproximado en la muestra de $4 \cdot 10^{22}$ fotones/s. En nuestro caso, los experimentos de difracción de polvo de alta resolución fueron realizados con un haz monocromático de 38 keV (0.3263 Å), y los experimentos de difracción a alta presión con una radiación de 29 keV (0.4246 Å).

En las medidas de difracción de alta resolución de polvo policristalino, la muestra fue molida previamente y situada en un capilar de vidrio de 0.3 mm de diámetro. Asimismo, esta estación de trabajo ofrece la posibilidad de realizar medidas variando la temperatura. Aprovechando esa circunstancia, empleamos un *cryojet* para generar un flujo de nitrógeno sobre el capilar de la muestra y disminuir la temperatura, pudiendo adquirir difractogramas desde temperatura ambiente hasta unos 90 K. En cuanto a los sistemas de detección, la estación de alta resolución posee un detector MAD26 con 13 canales de centelleo de silicio, mientras que la estación de alta presión está equipada con un detector bidimensional CCD, modelo SX165 Rayonix con 165 mm de diámetro.

➤ *Línea ID15B del European Synchrotron Radiation Facility (Grenoble, Francia)*

Esta línea está completamente dedicada a la realización de medidas de ADXRD en condiciones de alta presión, donde también es posible integrar simultáneamente la temperatura como variable experimental. La línea opera con un haz de 30 keV (0.411 Å), con unas dimensiones aproximadas de 5 x 5 μm^2 . Asimismo, la estación de trabajo dispone de una gran variedad de celdas de alta presión de membrana, así como un sistema para carga criogénica de gases como medios hidrostáticos. El detector es una pantalla plana de grandes dimensiones, modelo MAR555 (430 x 350 mm), que permite adquirir difractogramas con gran resolución en tiempos de adquisición bastante cortos. En

nuestro caso, hemos realizado medidas de ADXRD a alta presión, modificando también la temperatura. Para ello, acoplamos un criostato de He que permitió introducir en su interior la DAC y adquirir difractogramas entre temperatura ambiente y 10 K, hasta presiones cercanas a los 30 GPa.

3.2.4. Metodología experimental y tratamiento de datos

Como consecuencia de las consideraciones experimentales comentadas en la sección 3.2.2 de este capítulo, todos los experimentos de XRD a alta presión realizados en esta Tesis Doctoral (tanto en el difractómetro Xcalibur como en grandes instalaciones sincrotrón) han sido realizados siguiendo una metodología concreta. En esta sección se detallan las particularidades del procedimiento experimental seguido.

➤ *Centrado de la celda en el camino óptico*

Una de las principales dificultades a la hora de realizar un experimento de XRD con celdas DAC es conseguir un buen centrado de la celda en la intersección de los ejes del difractómetro con el haz de rayos X. Dicho de otra forma, el cuerpo cilíndrico de la DAC debe estar orientado paralelamente al haz de rayos X, de tal forma que las ventanas ópticas de la celda estén accesibles a la radiación y la muestra se encuentre perfectamente centrada en el camino óptico. Para realizar el centrado de la celda en el difractómetro Xcalibur, hemos seguido el protocolo propuesto por Budzianowski y Katrusiak [27], específicamente diseñado para experimentos con detectores de área tipo CCD. Aprovechando que habitualmente el diámetro del haz de rayos X suele ser superior al diámetro del agujero en el *gasket* en difractómetros convencionales, este método consiste de forma simplificada en analizar la forma y posición de la sombra que genera el haz primario cuando atraviesa el *gasket*. Para ello, se retira el *beam-stop* del camino óptico, se reduce el voltaje y corriente del tubo de rayos X para no saturar el detector, y se registran varias imágenes con orientaciones diferentes de la celda en el eje ϕ . Analizando la evolución de la sombra generada por el *gasket* al realizar una rotación en el eje ϕ , es posible dilucidar el error en el centrado de la celda.

Este protocolo se aplica de manera iterativa, ejecutando una rutina programada de rotaciones en ϕ y corrigiendo sucesivamente los desfases observados en la sombra, hasta encontrar el centrado óptimo de la DAC.

En el caso de los experimentos en ALBA y el ESRF, cada línea disponía de una rutina de centrado ya optimizada y secuenciada, aunque básicamente se basaban también en el análisis del perfil de absorción/transmisión del haz primario al atravesar el *gasket*.

➤ *Distancia del detector*

Uno de los parámetros instrumentales más importante a la hora de llevar a cabo experimentos de XRD con celdas DAC y detectores de área tipo CCD es la distancia muestra-detector, d_{S-CCD} .

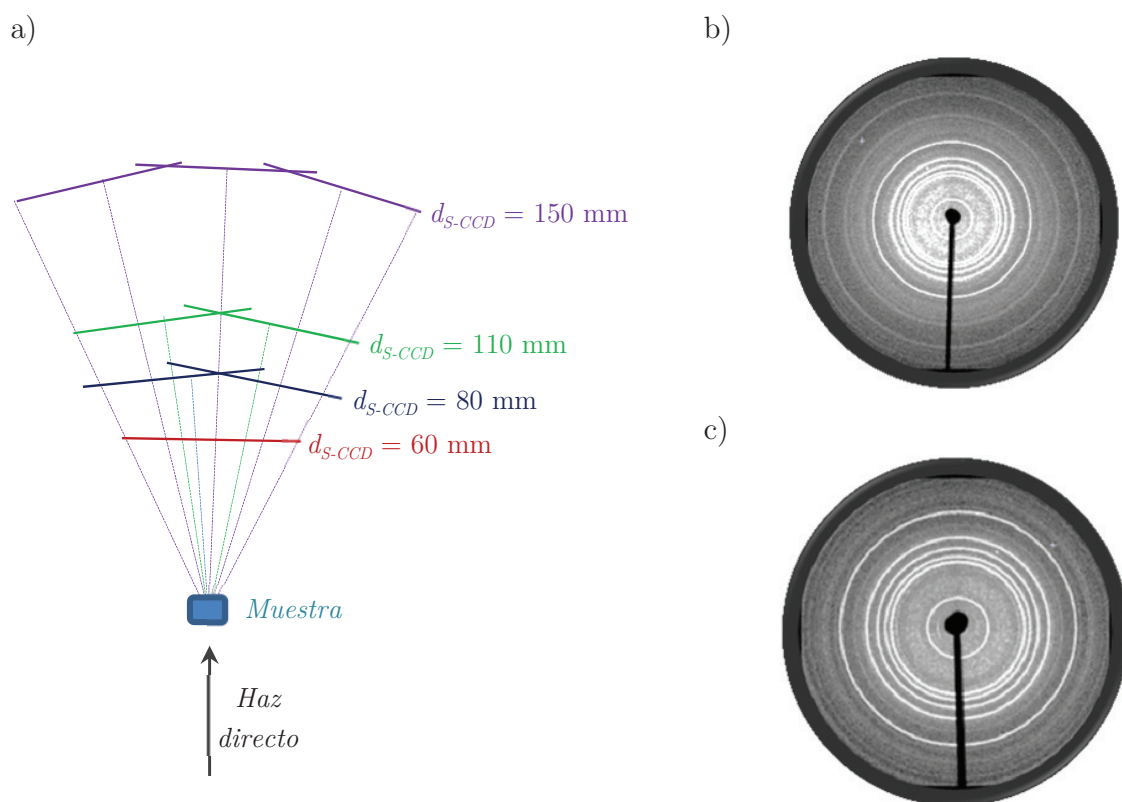


Figura 3.13. a) Configuración instrumental en un experimento de XRD con detector 2D tipo CCD. Para las distancias d_{S-CCD} más cortas es posible recoger casi todas las reflexiones de la muestra en una posición fija del detector. Al aumentar d_{S-CCD} , es necesario cambiar la posición del CCD para acceder a las reflexiones de mayor ángulo. Imágenes del patrón de difracción para una muestra de polvo policristalino de NbSe₂, adquirida con una distancia d_{S-CCD} de b) 60 mm y c) 90 mm. Se observa claramente mayor resolución angular y menor ruido de fondo en la imagen tomada a mayor distancia. En contrapartida, el número de reflexiones registradas es menor.

Al aumentar d_{S-CCD} , disminuye el número de reflexiones observables para un ángulo o posición determinada de la CCD, tal y como se aprecia en la Figura 3.13(a). Sin embargo, aumentando d_{S-CCD} es posible mejorar la resolución angular θ , y al mismo tiempo

disminuye el ruido asociado al *background*. Por este motivo, para cada experimento es necesario llegar a una situación de compromiso, donde hay que valorar el intervalo 2θ deseable (teniendo en cuenta la limitación angular de la propia celda y el número y posición de reflexiones de la muestra), la resolución requerida para resolver las reflexiones observadas así como la relación señal/ruido aceptable. La Figura 3.13(b) y (c) muestra una comparación de dos imágenes adquiridas con el difractor Xcalibur para una muestra de NbSe₂ con dos valores de d_{S-CCD} diferentes. En los experimentos realizados durante esta Tesis, la d_{S-CCD} ha estado comprendida entre 60 y 80 mm.

Asimismo, una vez seleccionada la d_{S-CCD} de trabajo óptima, es necesario calibrar el instrumento en esa configuración determinada. Para ello, se registra el patrón de difracción de una sustancia de calibrado conocida (en nuestro caso hemos empleado estándares de calibración de LaB₆ y Si proporcionados por el *National Institute of Standards and Technology*, NIST), y se integra la imagen bidimensional obtenida en la CCD, refinando el valor de d_{S-CCD} . Finalmente, el valor d_{S-CCD} obtenido será empleado posteriormente para el tratamiento e integración de todas las imágenes obtenidas durante el experimento.

➤ *Integración de las imágenes del detector CCD*

El proceso de integración permite convertir las imágenes bidimensionales obtenidas en la CCD en difractogramas convencionales donde se representa intensidad frente a ángulo 2θ o espaciado interplanar. La integración de imágenes de experimentos con celdas DAC presenta algunas dificultades añadidas, como consecuencia de las interferencias introducidas por el entorno de la muestra, lo cual exige tomar algunas precauciones adicionales. Antes de proceder con la integración de las imágenes, es de vital importancia eliminar o enmascarar las contribuciones de los yunques, el *gasket* y en general, cualquier otra señal que no corresponda a la muestra (por ejemplo, en algunos casos se observa dispersión incoherente proveniente del *beam-stop*). En la Figura 3.14 se muestran dos difractogramas integrados a partir de la misma imagen CCD. En el caso (a) se ha realizado la integración directa de los datos adquiridos, mientras que en la figura (b) se ha construido una máscara para eliminar todas las contribuciones espurias. El procesado e integración de las imágenes obtenidas en los distintos experimentos de difracción se ha llevado a cabo mediante el uso de los software Dioptas [28], Fit2D [29] y CrysAlis.

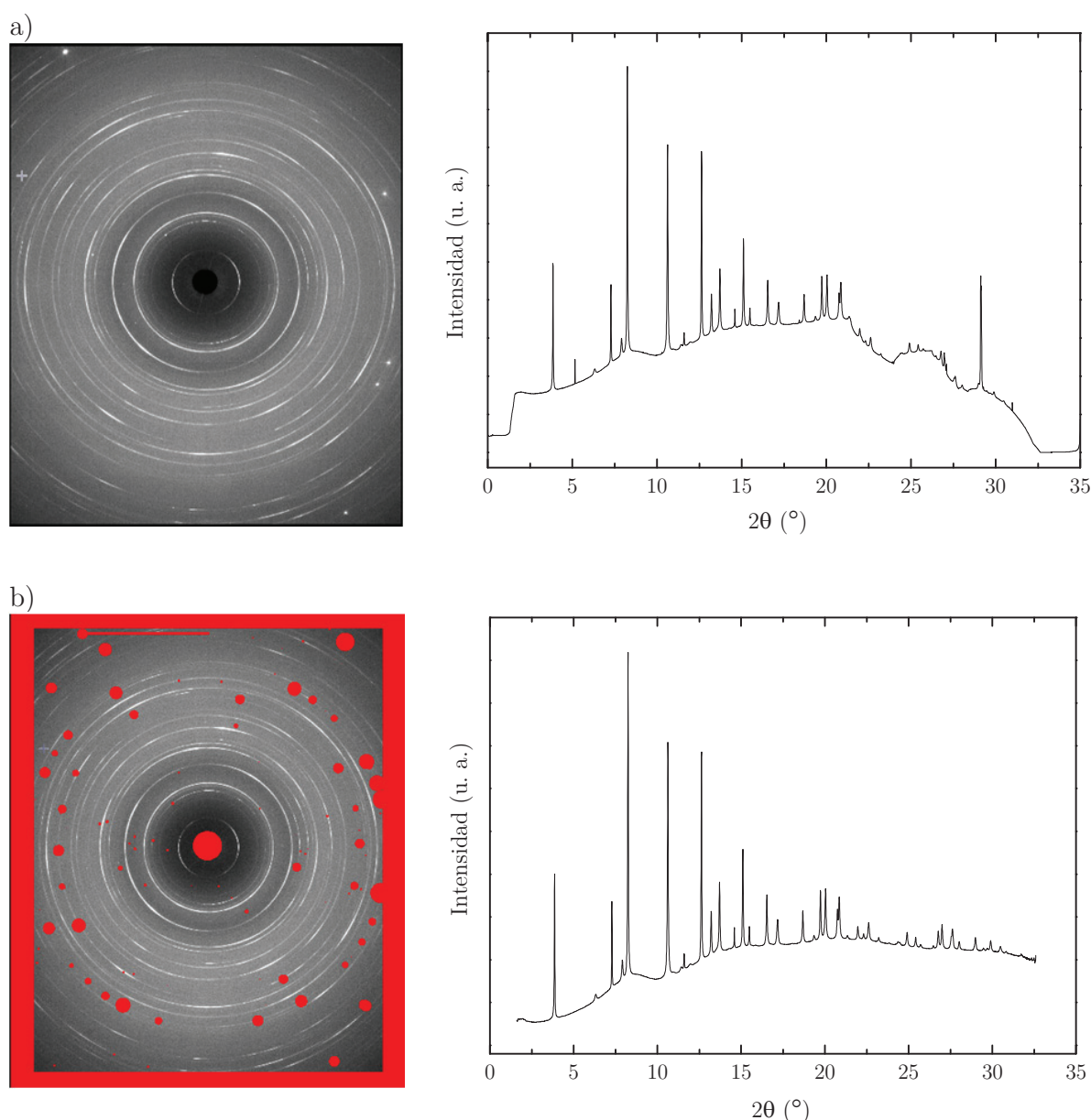


Figura 3.14. Imágenes 2D del CCD y difractogramas obtenidos tras la integración de las mismas. a) Datos originales sin tratar. b) Datos procesados con una máscara para eliminar señales espurias.

➤ *Refinamiento Rietveld y ajuste de Le Bail*

Una vez obtenido el diagrama de difracción convencional de polvo, la información estructural de interés se obtiene mediante un refinamiento aplicando el método Rietveld [30, 31]. Este método busca minimizar mediante un refinamiento iterativo por mínimos cuadrados la diferencia entre el perfil completo de difracción observado y calculado. Es importante destacar que no se trata de un método de resolución estructural, sino un método de refinamiento: es preciso partir de un modelo estructural aproximado.

Se refinan parámetros instrumentales o parámetros de perfil (*background*, anchuras de pico, etc.) que se refieren a las características del instrumento y de la muestra, y parámetros estructurales que se determinan a partir de las posiciones e intensidades de las reflexiones de Bragg (parámetros de celda, coordenadas posicionales, factores de ocupación y factores térmicos).

Es importante señalar que, en algunos casos, los datos de difracción adquiridos no presentan calidad suficiente como para ser refinados mediante el método Rietveld. En esos casos, bastante habituales en experimentos de alta presión, una alternativa razonable es llevar a cabo un ajuste de Le Bail [32, 33]. A diferencia del método Rietveld, el objetivo de esta metodología es simplemente ajustar el perfil de difracción experimental sin emplear ningún modelo estructural completo. Únicamente se aporta como información necesaria el grupo espacial y los parámetros de celda. Mediante esta estrategia no es posible, por tanto, obtener información estructural detallada (coordenadas atómicas, ocupaciones, etc.), pero permite conocer la evolución de la celda unidad con la presión, lo cual en muchas ocasiones es suficiente y conduce a la determinación de la ecuación de estado del material.

En los casos que nos ocupan, hemos podido llevar a cabo mayoritariamente refinamientos completos a través del método Rietveld, aunque, en algunas ocasiones, únicamente ha sido posible completar un ajuste de Le Bail. El software utilizado en esta Tesis Doctoral para realizar ambos refinamientos ha sido FULLPROF [34]. En el caso particular del método Rietveld, los parámetros refinados serán el factor de escala, el fondo, el decalaje del punto cero, los parámetros de anchura de los picos, los parámetros de celda, las coordenadas posicionales y, en el mejor de los casos, los factores térmicos isotrópicos. Las distancias y ángulos de enlace obtenidos a partir de los datos de difracción se obtuvieron utilizando el programa BONDSTR, incluido en el software de FULLPROF.

3.3. Espectroscopía Raman

3.3.1. Fundamentos del efecto Raman

El efecto Raman debe su nombre al físico indio Chandrasekhara Venkata Raman por su descubrimiento. En 1923, Raman y su discípulo Krishnan comenzaron a estudiar los fenómenos de dispersión de luz en disoluciones de alcoholes, inspirándose en los

trabajos previos realizados por Rayleigh [35]. En 1928, Raman y su colaborador publicaron en la revista *Nature* el descubrimiento y demostración experimental de un nuevo tipo de radiación secundaria, denominada dispersión Raman [36]. Este hallazgo le valió la concesión del premio Nobel en 1930 al científico indio.

Cuando un haz de radiación electromagnética incide sobre un sistema, la densidad electrónica localizada en el camino de propagación de la onda comienza a vibrar en fase con los cambios periódicos de la componente campo eléctrico del fotón incidente. Teniendo en cuenta esta oscilación acoplada con la radiación, el electrón se convierte en un foco emisor de nuevas ondas electromagnéticas, pudiendo considerarse entonces como una fuente dispersora de radiación.

Desde un punto de vista mecanocuántico, la interacción entre los fotones de la radiación incidente y el sistema implica la excitación de este último a un estado de energía superior y tiempo de vida muy corto, conocido como estado virtual. Seguidamente, el sistema evoluciona desde dicho estado virtual para regresar a un estado mecanocuántico bien definido, generándose en esta etapa el fotón dispersado (nótese que el fenómeno de la dispersión puede considerarse un proceso de dos fotones). Considerando los diferentes fenómenos de evolución del sistema desde dicho estado virtual, podemos describir dos tipos de dispersión. Si el sistema regresa al mismo estado inicial, la interacción es elástica, es decir, el fotón dispersado conserva la misma energía que la radiación incidente, y recibe el nombre de dispersión *Rayleigh*. Sin embargo, cuando el sistema regresa a un estado diferente del inicial, ocurre entonces la dispersión inelástica conocida como dispersión *Raman*, en la cual el fotón incidente y dispersado no tienen la misma energía. Considerando esta última opción, la radiación Raman puede presentar una energía menor que la radiación incidente, denominándose dispersión *Raman Stokes*, o exhibir un aumento de energía respecto a la radiación incidente, recibiendo el nombre de dispersión *Raman anti-Stokes*. Como consecuencia, la diferencia de energía entre la radiación incidente y dispersada corresponde a la energía necesaria para producir alguna transición entre dos estados del sistema, típicamente vibrorotacionales. La Figura 3.15 muestra un esquema de estados vibracionales entre los cuales se producen las transiciones que originan los distintos fenómenos de dispersión.

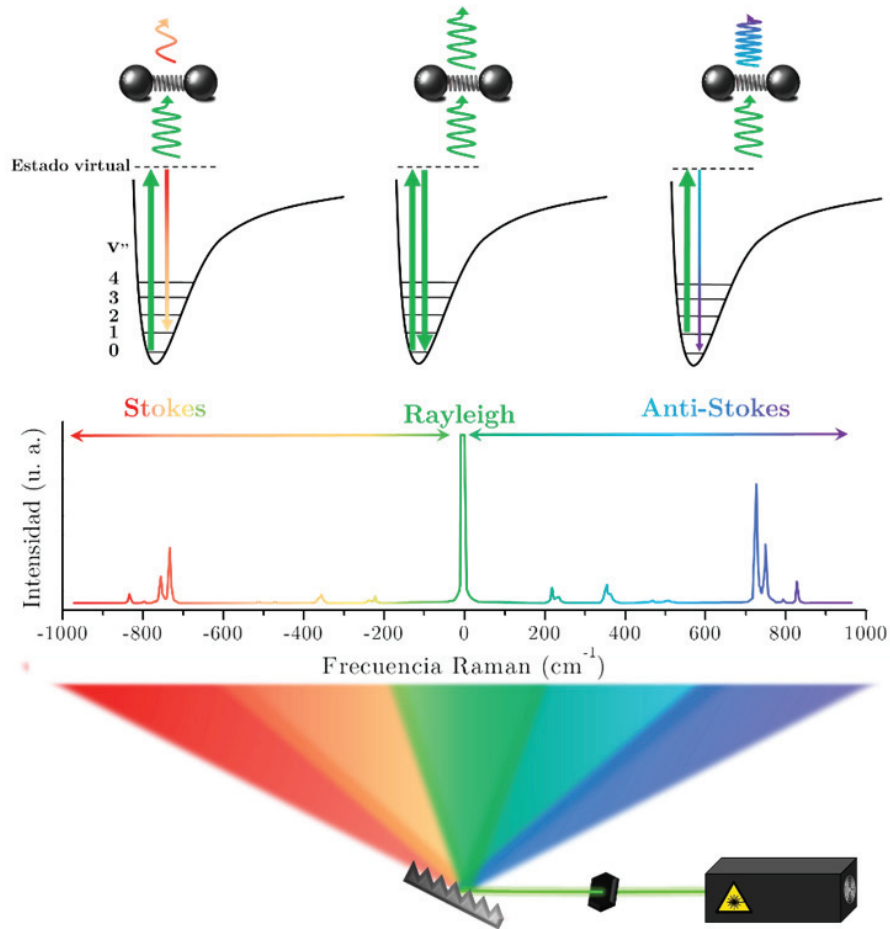


Figura 3.15. Esquema de estados vibracionales sobre los que se indican las transiciones que dan lugar a las dispersiones Rayleigh, Raman Stokes y anti-Stokes.

A la vista del diagrama mostrado en la Figura 3.15, puede observarse que las líneas *Stokes* y *anti-Stokes* proporcionan una información similar pues están asociadas al mismo tránsito vibracional. Sin embargo, si consideramos en base la distribución de Boltzmann las poblaciones relativas de los estados que participan en cada transición, las líneas *Stokes* son mucho más probables, y por tanto intensas, que las líneas *anti-Stokes*, pues parten de estados de menor energía. Por este motivo, en espectroscopía Raman suele registrarse únicamente la región espectral asociada a los tránsitos *Stokes*.

Por último, es interesante mencionar que la espectroscopía Raman no es una técnica resonante, es decir, para que se produzca la dispersión Raman no es necesario que la energía de la radiación incidente coincida con la correspondiente a un tránsito espectral, y, de hecho, en la mayor parte de los casos no coincide. Cuando accidentalmente se produce un fenómeno de resonancia (habitualmente con un estado

electrónico del sistema), las características del espectro pueden cambiar notablemente, y la información que se puede extraer es muy amplia.

3.3.2. Espectroscopía Raman a alta presión

Los experimentos de espectroscopía Raman en celdas DAC probablemente conllevan menos limitaciones instrumentales que el caso de la difracción de rayos X. Por ese motivo, seguramente la espectroscopía Raman es una de las técnicas más ampliamente usada en estudios de alta presión. En cualquier caso, a continuación se comentarán algunas consideraciones que es necesario tener en cuenta para llevar a cabo adecuadamente este tipo de experimentos.

Una primera dificultad relativa al uso de celdas DAC es la disminución considerable de la señal Raman como consecuencia de la reflexión de la luz al atravesar las cuatro interfases de diamante (aire-diamante, diamante-PTM, PTM-diamante, diamante-aire). Al mismo tiempo, los yunques de diamante actúan como ventanas ópticas con un espesor considerable (≥ 2 mm), lo cual provoca aberraciones geométricas y cromáticas que afectan a la calidad de la imagen y la recolección de la señal Raman.

Otra limitación directamente relacionada con el uso de celdas DAC es el tipo de óptica que requiere el espectrofotómetro Raman. Como consecuencia del diseño de las celdas y el tamaño de los yunques, y para garantizar un correcto acceso óptico a la cavidad de la muestra, es necesario emplear óptica con gran apertura numérica y largas distancias de trabajo (habitualmente > 10 mm). En este sentido, también resulta de gran ayuda la elección de equipos Raman que permiten incorporar estrategias de microscopía confocal.

Por último, otra complicación que introduce la presencia de los yunques en el camino óptico de la luz es la interferencia que provocan en el espectro. Esta interferencia puede ser debida por un lado a la propia señal Raman de los yunques, habitualmente mucho más intensa que la señal de la muestra, y, por otra parte, a fenómenos de fluorescencia. Ambas contribuciones son muy molestas, especialmente cuando enmascaran la señal Raman de la muestra. En el caso de los yunques de diamante, estos presentan una señal Raman de primer orden muy intensa en torno a 1332 cm^{-1} , por lo que resultan especialmente incómodos para la caracterización de materiales de carbono como

consecuencia del solapamiento espectral [37]. Asimismo, en ocasiones es necesario elegir diamantes de clase II, con un nivel insignificante de impurezas, para garantizar que los efectos de fluorescencia son mínimos. La Figura 3.16 recoge una comparación entre los espectros Raman de diferentes yunques.

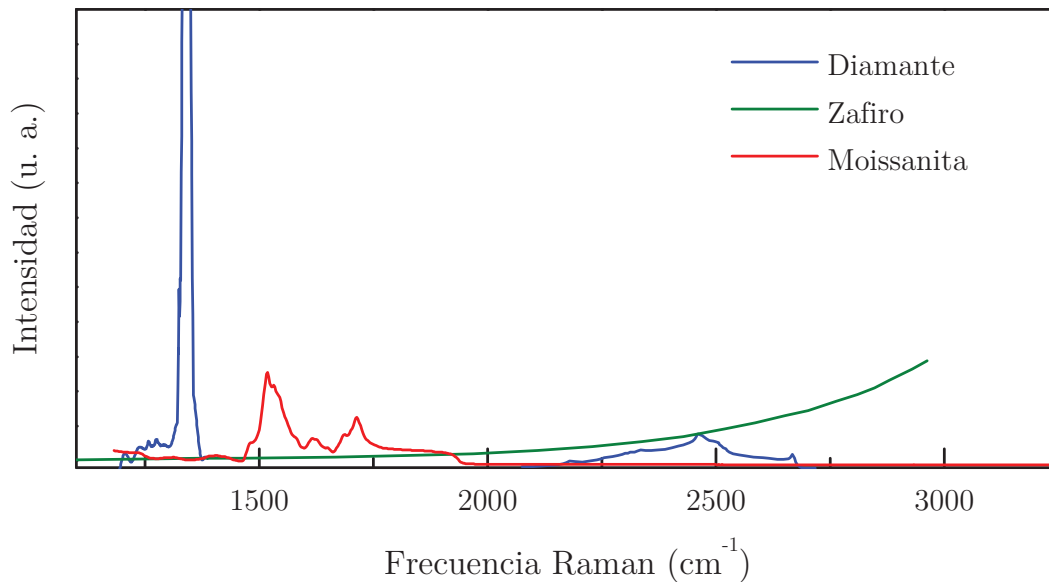


Figura 3.16. Espectros Raman del diamante, zafiro y moissanita. El espectro del zafiro muestra una contribución de fluorescencia a frecuencias superiores a 2200 cm^{-1} aproximadamente.

Directamente relacionado con la última idea, la elección de un medio hidrostático adecuado también es fundamental en este tipo de experimentos. Más allá de las propiedades hidrostáticas del medio, es necesario que su señal Raman no presente solapamiento espectral con la señal de la muestra, y a ser posible, que los fenómenos de fluorescencia sean imperceptibles.

3.3.3. Equipos utilizados

En esta sección se describen los diferentes equipos de espectroscopía Raman empleados durante el transcurso de esta Tesis Doctoral.

➤ *Microscopio Raman Confocal BWTEk*

El microscopio confocal de la firma BWTEK, modelo Voyage™ BWS435-532, pertenece a nuestro grupo de investigación. En la Figura 3.17 se muestra una fotografía

del equipo. La excitación se realiza mediante un láser de estado sólido que emite a una longitud de onda de excitación de 532 nm, irradiando la muestra con una potencia máxima de 15.8 mW. A su vez, la potencia es regulable mediante filtros de densidad neutra (79, 50, 25, 10, 5 y 1%). El espectrofotómetro incorpora un monocromador de paso simple y un filtro de corte, de manera que el intervalo espectral real es de 100 a 3750 cm^{-1} , con una resolución de unos 4 cm^{-1} . La detección de la luz dispersada se realiza mediante una CCD de la marca Hamamatsu, enfriada termoeléctricamente a -20 °C. El equipo consta además de un microscopio confocal Olympus BX51 con tres objetivos 10x, 20x y 50x de larga distancia. Para alcanzar un grado de confocalidad muy alto, el sistema está diseñado con dos pequeñas aperturas conjugadas, una de las cuales está colocada en el camino del láser y la otra a la entrada del espectrómetro. El microscopio lleva acoplada una cámara digital tipo PGR Chamaleon™ conectada por USB a un ordenador, que además permite controlar el espectrómetro mediante el programa BWSpec 3.26.

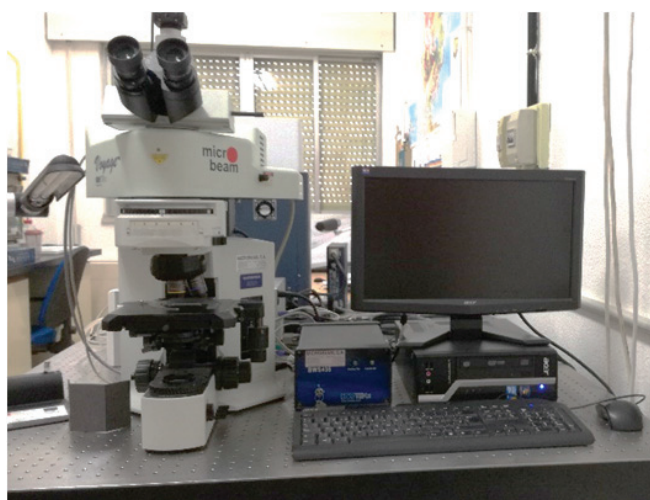


Figura 3.18. Fotografía del microscopio Raman confocal BWTEk situado en nuestro laboratorio de la Universidad Complutense.

➤ *Espectrofotómetro LabRAM 300 (Horiba)*

Durante una estancia en el Centre for Science at Extreme Conditions, perteneciente a la Universidad de Edimburgo (Reino Unido), hemos empleado un espectrofotómetro Raman LabRAM 300 de la firma Jobin-Yvon (Horiba Inc.). Está equipado con un láser He-Ne con una longitud de onda de excitación de 633 nm y una potencia de unos 50 mW. El láser se focaliza en la muestra a través de un microscopio confocal dotado con un objetivo 20x de largo alcance. La celda DAC se sitúa en una plataforma xyz acoplada al microscopio, que permite enfocar el haz con precisión en la

muestra localizada en el interior de la celda. El espectrofotómetro consta de un monocromador con una longitud focal de 800 mm, formado por varias redes de difracción (600, 1200 y 1800 líneas/mm), lo cual permite obtener resoluciones espectrales entre 0.5 y 1 cm^{-1} en las condiciones de trabajo empleadas. La detección de la señal Raman se hace a través de un detector CCD, enfriado termoelectricamente a -75 °C.

➤ *Espectrofotómetro XPlora (Horiba)*

Este equipo Raman fue cedido temporalmente por la firma Jobin-Yvon (Horiba Inc.) para ser utilizado en el laboratorio de espectroscopía de nuestro grupo de investigación. El espectrofotómetro XPlora consta de dos líneas de excitación, 532 y 785 nm. Al igual que en los casos anteriores, está acoplado a un microscopio confocal Olympus, dotado de varios objetivos 20x y 50x de largo alcance y un soporte con controles xyz para facilitar el posicionamiento de las muestras o celdas DAC. El monocromador contiene cuatro redes de difracción diferentes, con 600, 1200, 1800 y 2400 líneas/mm. En nuestro caso, hemos empleado las redes de difracción que permiten obtener mayor resolución espectral (1800 y 2400 líneas/mm). El detector integrado en este espectrofotómetro es, al igual que en los casos anteriores, una CCD enfriada termoelectricamente.

➤ *Microscopio Raman confocal JASCO NRS-4100*

El microscopio Raman confocal NRS-4100 de la firma comercial JASCO pertenece también a nuestro grupo de investigación. Este equipo incluye tres líneas de excitación, con longitudes de onda de 457, 532 y 785 nm. La resolución espacial es de 1 μm en el plano xy y 1.5 μm en el eje z (dirección del haz). El monocromador está formado por cuatro redes de difracción de 600, 1200, 1800 y 2400 líneas/mm. El detector es una cámara CCD enfriada por Peltier a -60 °C, con unas dimensiones de 1650 x 200 píxeles.

3.3.4. Metodología experimental y tratamiento de datos

A la hora de llevar a cabo los distintos experimentos de espectroscopía Raman, tanto a presión ambiente como a alta presión dentro de la DAC, se han tenido en cuenta algunas consideraciones metodológicas, detalladas a continuación.

En todos los casos se ha optimizado la configuración instrumental de los equipos para obtener la señal Raman de la muestra en las mejores condiciones posibles. Más específicamente, se han realizado pruebas para seleccionar la óptica más apropiada, incluyendo el objetivo de largo alcance, la apertura de la rendija de entrada y del *pinhole* así como el tipo de red de difracción del monocromador en los espectrómetros donde es posible modificar estos elementos. Asimismo, otro parámetro importante en nuestros experimentos, y que hemos optimizado en cada caso, es la potencia del láser, como consecuencia de la fácil degradación de los cristales de HfSe_2 por el calentamiento local que provoca el *spot* del láser.

Como ya se ha comentado anteriormente, la espectroscopía Raman aporta información esencialmente vibracional. Sin embargo, un análisis en profundidad de un espectro Raman permite en muchos casos ir más allá de un simple estudio de los modos normales de vibración. Más concretamente, son tres las magnitudes observables experimentalmente que definen de manera unívoca una determinada señal o banda en un espectro Raman, y a partir de las cuales se puede extraer una gran cantidad de información. Estas magnitudes son la frecuencia de vibración, la intensidad y la forma de banda o perfil.

➤ *Frecuencias de vibración*

La frecuencia de vibración de un enlace está directamente relacionada con la constante de fuerza del mismo (k), así como la masa de los átomos involucrados (μ). Según el modelo sencillo del oscilador armónico, esta relación puede entenderse fácilmente a la vista de la ecuación (3.5):

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.5)$$

En el caso particular de los sólidos cristalinos, el análisis vibracional resulta más complejo y requiere conocimientos de física del estado sólido. En estos sistemas no se habla de modos normales de vibración, sino de fonones, refiriéndose a ellos como cuantos de energía en las ondas elásticas correspondientes a los posibles modos vibracionales de un cristal. En el capítulo 4 de esta Tesis Doctoral desarrollaremos con más detalle estos conceptos, aplicándolos a su vez al análisis de los espectros Raman del HfSe_2 .

➤ *Intensidades*

Desde un punto de vista clásico, la dispersión Raman puede explicarse en términos de variaciones de polarizabilidad cuando el sistema interacciona con la radiación electromagnética incidente. De esta forma, los modos normales de vibración o fonones activos en espectroscopía Raman conllevan un cambio en la polarizabilidad del sistema, y, como consecuencia, la intensidad de la señal Raman asociada es proporcional a dicha variación. Una magnitud que contempla los diferentes parámetros moleculares que afectan a la intensidad de la señal Raman es la sección eficaz de dispersión Raman, σ , definida de manera simplificada en la ecuación (3.6):

$$I_{Raman} \propto \frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{(\nu_{exc} \pm \nu_s)^4}{(4\pi\epsilon_0\hbar c^2)^2} |\hat{e}_i \cdot \alpha \cdot \hat{e}_s| \quad (3.6)$$

En la ecuación anterior se refleja la sección eficaz diferencial dentro del elemento de ángulo sólido $d\Omega$, donde ν_{exc} hace referencia a la frecuencia de los fotones incidentes, ν_s es la frecuencia de los fotones dispersados, α es el tensor de polarizabilidad (conocido también como tensor Raman) y \hat{e}_i y \hat{e}_s son los vectores unitarios de polarización de la luz incidente y dispersada, respectivamente.

➤ *Forma de banda*

Tal y como se demostrará en esta Tesis Doctoral, un análisis exhaustivo de la forma o perfil de una banda puede revelar una gran cantidad de información. Los espectros Raman obtenidos en esta Tesis han sido estudiados mediante análisis de perfil, considerando en todos los casos formas de banda de tipo Lorentziano.

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{w}{4(x - x_c)^2 + w^2} \quad (3.7)$$

La ecuación (3.7) y la Figura 3.18 corresponden a una función Lorentziana, definida por los parámetros x_c (centro de la banda), A (área) y w (anchura).

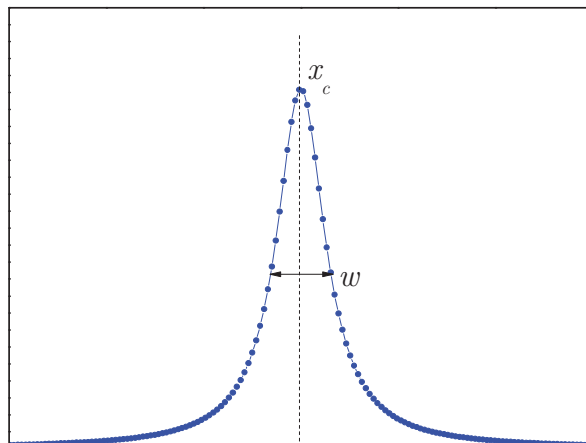


Figura 3.18. Representación gráfica de una función Lorentziana.

➤ *Análisis por segunda derivada*

A la hora de realizar el análisis en profundidad de un espectro Raman, en muchos casos el objetivo principal consiste en determinar la frecuencia, anchura y área de las bandas que lo componen. Para ello, en primer lugar es imprescindible conocer exactamente el número de bandas o contribuciones presentes en el espectro. A priori, esto puede parecer algo trivial, pero en algunos casos, esto resulta no tan sencillo, especialmente cuando existe solapamiento espectral de varias bandas. Para resolver esta cuestión, es muy útil acudir al método de la segunda derivada, que consiste sencillamente en calcular la segunda derivada del espectro Raman. Aplicando esta metodología es posible identificar y resolver las contribuciones espectrales solapadas parcialmente o muy cercanas en frecuencia (siempre que lo permita la resolución del espectro), pues cada contribución dará lugar a un mínimo en la segunda derivada. Al mismo tiempo, es posible determinar con gran precisión la frecuencia Raman del centro de cada contribución, a partir de la posición del mínimo asociado.

La Figura 3.19(a) muestra una banda con perfil Lorentziano y su correspondiente segunda derivada. Del mismo modo, y para ejemplificar la utilidad del análisis de perfiles mediante la segunda derivada, la Figura 3.19(b) representa una banda asimétrica formada por la convolución de dos contribuciones Lorentzianas muy próximas en frecuencia. Como puede apreciarse, la segunda derivada permite identificar en este caso ambas contribuciones y asignar las frecuencias de sus centros de banda.

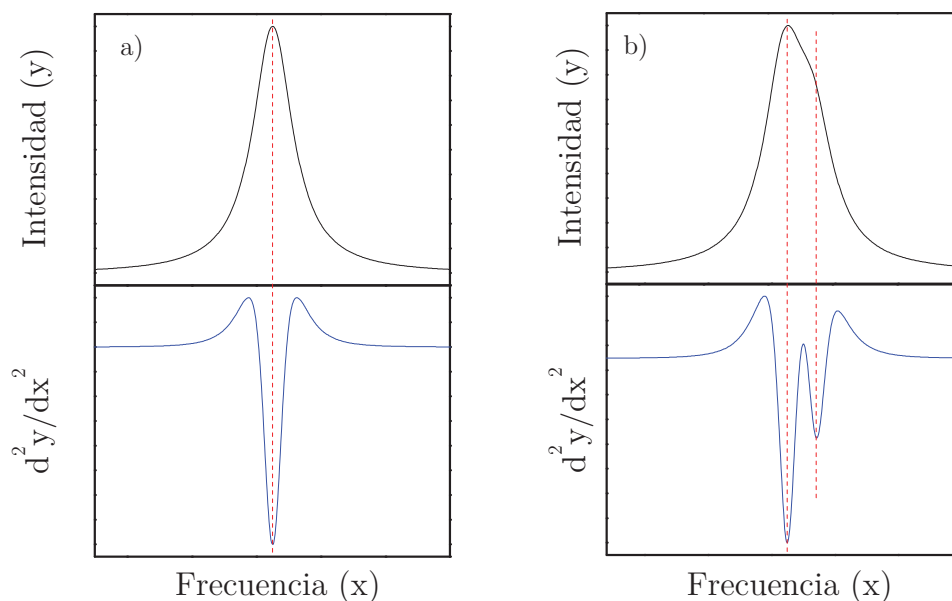


Figura 3.19. a) Función Lorentziana y su segunda derivada. b) Banda formada por la convolución de dos contribuciones Lorentzianas muy próximas en frecuencia. La segunda derivada es capaz de resolver ambas contribuciones.

Una vez realizado el análisis por segunda derivada que permite conocer el número exacto de contribuciones de un espectro, así como su posición exacta en el mismo, es posible efectuar un análisis de perfil. Esto consiste básicamente en ajustar el perfil del espectro al número de contribuciones indicadas por la segunda derivada, manteniendo fija la frecuencia de las bandas y obteniendo los valores de los demás parámetros (anchuras y áreas). En esta Tesis Doctoral, el ajuste de perfiles se ha realizado mediante el uso de los programas Origin 8.0 y Fityk.

3.4. Técnicas y métodos complementarios

3.4.1. Cálculos computacionales

Hoy en día, el gran avance que ha experimentado la Química Computacional hace posible el estudio predictivo de una gran cantidad de propiedades fisicoquímicas de los materiales. La Química Computacional es, por lo tanto, considerada como una fuerza impulsora a la hora de entender y justificar evidencias experimentales. En el contexto de esta Tesis Doctoral, se han llevado a cabo diversos estudios teóricos para confirmar y avalar algunas de las propiedades y fenómenos del sistema de estudio presentado aquí. Dicho trabajo se ha llevado a cabo en colaboración con el Dr. Ángel Morales García,

investigador en el Institut de Química Teòrica i Computacional de la Universitat de Barcelona (IQTCUB), y el profesor José Manuel Recio Muñiz, de la Universidad de Oviedo.

El conjunto de los cálculos presentados en esta Tesis Doctoral se ha llevado a cabo bajo el formalismo de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés *Density Functional Theory*). La DFT es considerada como un método variacional de la ecuación de Schrödinger donde el funcional de la energía electrónica es optimizado con respecto a la densidad electrónica. El hecho de trabajar con un funcional de densidad electrónica simplifica considerablemente el cálculo respecto a los cálculos basados en funciones de onda. Este hecho hace factible el acceso a estudios de sistemas mucho más complejos, como es el caso del material presentado en esta Tesis Doctoral.

El desarrollo del formalismo DFT comienza en 1964 con el teorema de Hohenberg y Kohn [38], el cual transforma el problema de un sistema polieletrónico en varios problemas de un único electrón moviéndose en el potencial efectivo creado por el resto de electrones. Desafortunadamente, el funcional exacto que describe el campo de interacción electrónica se desconoce, y por ello, se necesitan aproximaciones al funcional exacto. Kohn y Sham idearon en 1965 un procedimiento para simplificar este problema [39], convirtiendo así la teoría DFT en un esquema computacional más práctico. Para ello, Kohn y Sham introdujeron orbitales en el problema y tratan el sistema como un sistema ficticio constituido por electrones no interaccionantes cuya densidad es equivalente a la del sistema real. La energía del estado fundamental puede extraerse de las soluciones obtenidas en las ecuaciones de Kohn y Sham, expresando el funcional de la energía como una suma de las contribuciones de energía cinética, potencial de Coulomb y de intercambio y correlación electrónica.

En realidad, la expresión del funcional de la energía es una expresión exacta. El problema es que desconocemos la forma exacta de la contribución energética al intercambio-correlación. De este modo, el desarrollo práctico de la metodología DFT se basa en encontrar aproximaciones a los funcionales de intercambio-correlación suficientemente simples y precisos y a la posterior resolución de las ecuaciones Kohn-Sham.

Para abordar el problema del intercambio-correlación, en esta Tesis Doctoral hemos empleado funcionales conocidos como aproximaciones de gradiente generalizado

(GGA, por sus siglas en inglés *Generalized Gradient Approximation*). Estos funcionales consideran en cada punto el valor de la densidad electrónica y sus gradientes. Dentro de los funcionales GGA, hemos elegido el funcional de Perdew, Burke, y Ernzerhof (PBE) [40] como punto inicial para abordar el estudio computacional de nuestro sistema.

El funcional PBE ha demostrado funcionar razonablemente bien como una primera aproximación en el cálculo de las propiedades estructurales y vibracionales en TMDs y sistemas relacionados [41, 42]. Sin embargo, este funcional no es suficientemente bueno para llevar a cabo una descripción muy precisa de estas propiedades en aquellos sistemas donde las contribuciones no covalentes son relevantes, tal y como sucede en los TMDs, y en particular, en el HfSe_2 . Habitualmente, los funcionales que no describen adecuadamente las interacciones no covalentes en sistemas laminares tienden a subestimar las energías de enlace entre láminas y sobreestiman las distancias de enlace interlaminares. Para tener en cuenta de manera aproximada las interacciones no covalentes presentes en el sólido (interacciones de van der Waals), hemos empleado funcionales denominados de correlación no local, conocidos como vdW-DF [43]. Dentro de la familia de funcionales vdW-DF, el funcional optB88-vdW [44] es empleado para la correcta descripción de las propiedades estructurales. Este funcional incluye en el término de intercambio-correlación una contribución que describe las interacciones no covalentes presentes en el sólido. Dicho funcional ha sido seleccionado en base a la buena descripción de energías de enlace y geometrías que ha demostrado en trabajos realizados hasta la fecha en sólidos análogos al estudiado aquí, tales como el grafito, $h\text{-BN}$ (nitruro de boro hexagonal) y otros TMDs [45, 46].

Uno de los principales problemas de la DFT reside en la pobre precisión que tiene a la hora de describir las propiedades electrónicas de los sólidos en base a los valores del *band gap*. Dicho observable es claramente subestimado respecto a las evidencias experimentales. En este contexto, aparecen los funcionales híbridos [47] que contienen el parámetro de Fock no local. Este parámetro es modulable, permitiendo la variación de las energías orbitálicas de Kohn-Sham, lo cual se traduce a su vez en la alteración del *band gap*. Tomando como referencia el funcional híbrido PBE0 [48] que contiene un 25 % de contribución de Fock no local, se han tomado diferentes porcentajes de Fock, encontrando que un 10% es el porcentaje apropiado para una correcta descripción del *band gap* en el 1T-HfSe_2 .

En cuanto a los detalles computacionales, los cálculos DFT mostrados en esta Tesis Doctoral se han llevado a cabo con ayuda del paquete computacional VASP (Vienna *Ab initio* Simulation Package) [49]. Para la descripción de las interacciones electrón-núcleo se han empleado pseudopotenciales de proyección de ondas aumentadas (Projector augmented wave, PAW) y las integrales en la zona de Brillouin se han aproximado mediante el método de Monkhorst-Pack [50]. Los criterios de convergencia del cálculo de energías se han establecido respecto a un muestreado 6x6x4 en el punto k , con un límite de 300 eV para las ondas planas. La optimización de todos los parámetros estructurales y relajación de la estructura se ha realizado tomando como punto de partida los datos experimentales disponibles en la bibliografía para el HfSe₂ en forma bulk, extendiendo el cálculo hasta obtener una fuerza sobre cada ion inferior a 0.01 eV/Å. En el caso de los cálculos de estructuras bajo presión, las condiciones de alta presión hidrostática pueden modelizarse mediante la modificación de los parámetros reticulares a través de un factor de escala.

3.4.2. Espectroscopía de absorción

Los experimentos de absorción óptica bajo presión fueron realizados en colaboración con el profesor Jesús Antonio González, perteneciente al grupo de Altas Presiones y Espectroscopía de la Universidad de Cantabria.

El equipo experimental para la adquisición de espectros de absorción óptica en celdas DAC es un prototipo formado por fibra óptica y dos objetivos 25x montados a su vez en dos soportes xyz independientes que permiten controlar la posición del haz incidente y del objetivo colector. Asimismo, hay un tercer soporte xyz que controla el posicionamiento de la celda DAC en el sistema óptico. Mediante este montaje, es posible adquirir de forma simultánea los datos de absorción óptica y las imágenes recogidas por una cámara. Los espectros de absorción en la región del visible y el infrarrojo cercano se registran mediante monocromadores Ocean Optics USB 2000 (visible) y NIRQUEST (infrarrojo cercano) 512, acoplados a su vez a dos detectores CCD de Si e InGaAs, respectivamente. La Figura 3.20 muestra una fotografía del prototipo experimental empleado en esta Tesis.

El protocolo experimental para la adquisición de espectros de absorción dentro de la celda DAC implica registrar, para cada valor de presión, un espectro de la muestra y

otro espectro del entorno de la misma (diamantes + PTM). Para ello, el equipo permite enfocar el haz con precisión en el centro del cristal de HfSe_2 y en las proximidades del mismo. A través de este protocolo, es posible substrair las contribuciones de absorción ajenas a la muestra. Asimismo, los datos obtenidos requieren de un exhaustivo tratamiento con el doble fin de eliminar la radiación parásita introducida por las fibras ópticas y normalizar las intensidades de los espectros de absorción obtenidos en dos monocromadores diferentes.

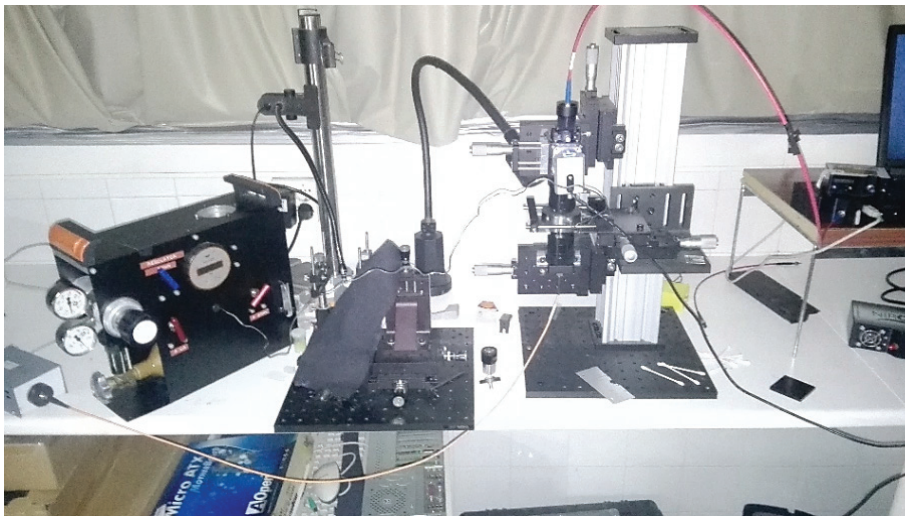


Figura 3.20. Fotografía del prototipo experimental desarrollado en la Universidad de Cantabria para la realización de medidas de absorción óptica a alta presión con celdas DAC.

3.4.3. Medidas en función de la temperatura

Gran parte de este Capítulo ha estado dedicado a las técnicas experimentales en las que se ha implementado la metodología de la alta presión. Sin embargo, el uso de la temperatura como variable experimental también ha sido una parte importante de esta Tesis Doctoral. La sección 3.2.3. describe los dispositivos empleados para el control de la temperatura en los estudios de difracción. Por ello, en esta sección nos centraremos únicamente en detallar el equipamiento empleado en los experimentos de espectroscopía Raman en función de la temperatura llevados a cabo en nuestro laboratorio. Para estos estudios, hemos utilizado una placa Linkam THSM600, fácilmente acoplable en los microscopios Raman BWTek y Xplora Horiba. La Figura 3.21 muestra una fotografía de esta placa de temperatura y durante su funcionamiento acoplada en el equipo Raman Xplora de Horiba.

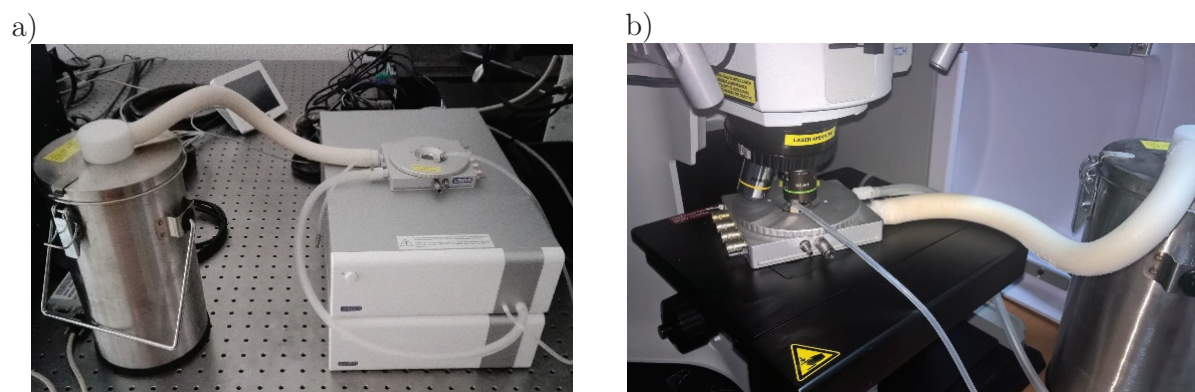


Figura 3.20. a) Placa Linkam THSM600 (incluir leyenda con las partes). b) Fotografía adquirida durante un experimento de espectroscopía Raman a baja temperatura en el equipo Xplora.

La placa Linkam THSM600 consta de tres módulos. Por un lado, la cámara de muestra, formada por unos soportes cerámicos (esta placa permite calentar hasta 600 °C) y un termopar de platino. La cámara de muestra está conectada a través de un capilar a un vaso Dewar con N₂ líquido. A través de la circulación de vapor de N₂ por un circuito en el compartimento de muestra, es posible disminuir la temperatura hasta alcanzar los 80 K, aproximadamente. Por último, el módulo de control, que permite programar secuencias de calentamiento/enfriamiento, con velocidades de hasta 150 °C/min. El control de temperatura es de ± 0.1 °C.

3.5 Bibliografía

- [1] G. Spezia. “La pressione è chimicamente inattiva nella solubilità e ricostituzione del quarzo”. *Acad. Sci. Torino Atti.* 40, **1905**, 254-262.
- [2] H. de Sénarmont. “Note sur la formation artificielle, par voie humide, du corindón et du diaspoire”. *Ann. Chem. Et Phys.* 32, **1851**, 129.
- [3] P. W. Bridgman. “Collected Experimental Papers”, *Harvard University Press*, **1964**.
- [4] H. G. Drickamer. “The Effect of High Pressure on the Electronic Structure of Solids”, *Solid State Physics* 17, **1965**, 1-133.
- [5] H. G. Drickamer, R. W. Lynch, R. L. Clendenen & E. A. Perez-Albueene. “X-Ray diffraction studies of the lattice parameters of solids under very high pressure”. *Solid State Physics* 19, **1967**, 135-228.
- [6] A. W. Lawson & T. Y. Tang. “A diamond bomb for obtaining powder pictures at high pressures”. *Rev. Sci. Instrum.* 21, **1950**, 815.
- [7] J. C. Jamieson, A. W. Lawson & N. D. Nachtrieb. “New device for obtaining X-ray diffraction patterns from substances exposed to high pressure”. *Rev. Sci. Instrum.* 30, **1959**, 1016-1019.
- [8] C. E. Weir, E. R. Lippincott, A. van Valkenburg & E. N. Bunting. “Infrared studies in the 1- to 15-micron region to 30.000 atmospheres” *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 63A, **1959**, 55-62.
- [9] G. J. Piermarini & C. E. Weir. “A diamond cell for X-ray diffraction studies at high pressures” *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 66A, **1962**, 325-331.
- [10] C. E. Weir, S. Block & G. J. Piermarini. “Single crystal X-ray diffraction at high pressures” *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 69C, **1965**, 275-281.
- [11] A. Van Valkenburg. “Visual observations of single crystal transitions under true hydrostatic pressures up to 40 kilobar”. *Conference Internationale sur les Hautes Pressions* (Le Creusot, Saone-et-Loire, France), **1965**.
- [12] J. D. Barnett, S. Block & G. J. Piermarini. “An optical fluorescence system for quantitative pressure measurement in the diamond-anvil Cell”. *Rev. Sci. Instrum.* 44, **1973**, 1-9.
- [13] G. J. Piermarini, S. Block & J. D. Barnett. “Hydrostatic limits in liquids and solids to 100 kbar”. *J. Appl. Phys* 44, **1973**, 5377-5382.

- [14] G. J. Piermarini & S. Block. “Ultrahigh pressure diamond-anvil cell and several semiconductor phase transition pressures in relation to the fixed point pressure scale”. *Rev. Sci. Instrum.* 46, **1975**, 973-979.
- [15] H. K. Mao & P. M. Bell. “High-pressure physics: The 1-megabar mark on the ruby R_1 static pressure scale”. *Science* 191, **1976**, 851-852.
- [16] D. J. Dunstan & I. L. Spain. “Technology of diamond anvil high-pressure cells: I. Principles, design and construction”. *J. Phys E: Sci. Instrum.* 22, **1989**, 913-923.
- [17] S. Klotz, J. C. Chervin, P. Munsch & G. Le Marchand. “Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media”. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42, **2009**, 075413:1-7.
- [18] R. J. Angel, M. Bujak, J. Zhao, G. D. Gatta & S. D. Jacobsen. “Effective hydrostatic limits of pressure media for high-pressure crystallographic studies”. *J. Appl. Cryst.* 40, **2007**, 26-32.
- [19] R. A. Forman, G. J. Piermarini, J. D. Barnett & S. Block. “Pressure measurement made by the utilization of ruby sharp line luminescence”. *Science* 176, **1972**, 284-285.
- [20] G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett & R. A. Forman. “Calibration of the pressure dependence of the R_1 ruby fluorescence line to 195 kbar” *J. Appl. Phys.* 46, **1975**, 2774-2780.
- [21] H. K. Mao, P. M. Bell, J. W. Shaner & D. J. Steinberg “Specific volume measurements of Cu, Mo, Pd, and Ag and calibration of the ruby R_1 fluorescence pressure gauge from 0.06 to 1 Mbar”. *J. Appl. Phys.* 49, **1978**, 3276-3283.
- [22] K. Syassen. “Ruby under pressure”. *High Pressure Research* 28, **2008**, 75-126.
- [23] H. K. Mao & R. J. Hemley. “Ultrahigh-pressure mineralogy: physics and chemistry of the Earths deep interior”. *Reviews in Mineralogy* 37, Mineralogical Society of America, Washington, DC, **1998**, 1.
- [24] B. Buras. “High-pressure research with synchrotron radiation”. *Nucl. Instr. and Meth.* 208, **1983**, 563-568.
- [25] A. K. Cheetham & A. P. Wilkinson. “Structure determination and refinement with synchrotron X-ray powder diffraction data”. *J. Phys. Chem. Solids* 52, **1991**, 1199-1208.
- [26] R. Boehler & K. De Hantsetters. “New anvil designs in diamond-cells”. *High Pressure Research* 24, **2004**, 391-396.

- [27] A. Budzianowski & A. Katrusiak. “High-pressure crystallographic experiments with a CCD-detector”. *High Pressure Crystallography* 140, Kluwer Dordrecht, **2004**, 101-112.
- [28] C. Prescher & V. B. Prakapenka. “DIOPTAS: a program for reduction of two-dimensional X-ray diffraction data and data exploration”. *High Pressure Research* 35, **2015**, 223-230.
- [29] <http://www.esrf.eu/computing/scientific/FIT2D/>
- [30] H. Rietveld. “Line profiles of neutron powder diffraction peaks for structure refinement”. *Acta Cryst.* 22, **1967**, 151–152.
- [31] H. Rietveld. “A profile refinement method for nuclear and magnetic structures”. *J. Appl. Cryst.* 2, **1969**, 65-71.
- [32] A. Le Bail, H. Duroy & J. L. Fourquet. “*Ab-initio* structure determination of LiSbWO_6 by X-ray powder diffraction”. *Mat. Res. Bull.* 23, **1988**, 447-452.
- [33] A. Le Bail. “Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection”. *Powder Diffraction* 20, **2005**, 316-326.
- [34] J. Rodríguez-Carvajal. “Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction”. *Physica B: Cond. Matter* 192, **1993**, 55-69.
- [35] Lord Rayleigh. “Colours of the sea and sky”. *Nature* 83, **1910**, 48ff.
- [36] C. V. Raman & K. S. Krishnan. “A new type of secondary radiation”. *Nature* 121, **1928**, 501-502.
- [37] E. del Corro, M. Taravillo, J. González & V. G. Baonza. “Raman characterization of carbon materials under non-hydrostatic conditions”. *Carbon* 49, **2011**, 973-979.
- [38] P. Hohenberg & W. Kohn. “Inhomogeneous electron gas”. *Phys. Rev.* 136, **1964**, B864-B871.
- [39] W. Kohn & L. J. Sham. “Self-consistent equations including exchange and correlation effects”. *Phys. Rev.* 140, **1965**, A1133-A1138.
- [40] J. P. Perdew, K. Burke & M. Ernzerhof. “Generalized gradient approximation made simple”. *Phys. Rev. Lett.* 77, **1996**, 3865-3868.

- [41] C. Gong, H. Zhang, W. Wang, L. Colombo & R. M. Wallace. “Band alignment of two-dimensional transition metal dichalcogenides: application in tunnel field effect transistors”. *Appl. Phys. Lett.* 103, **2013**, 0535131-4.
- [42] F. A. Rasmussen & K. S. Thygesen. “Computational 2D materials database: electronic structure of Transition-Metal Dichalcogenides and oxides”. *J. Phys. Chem. C* 119, **2015**, 13169–13183.
- [43] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth & B. I. Lundqvist. “Van der Waals density functional for general geometries”. *Phys. Rev. Lett.* 92, **2004**, 246401:1-4.
- [44] J. Klimes, D. R. Bowler & A. Michaelides. “Chemical accuracy for the van der Waals density functional”. *J. Phys.: Cond. Matter* 22, **2010**, 022201:1-5.
- [45] T. Björkmana. “Testing several recent van der Waals density functionals for layered structures”. *J. Chem. Phys.* 141, **2014**, 074708:1-6.
- [46] G. Graziano, J. Klimes, F. Fernandez-Alonso & A. Michaelides. “Improved description of soft layered materials with van der Waals density functional theory”. *J. Phys.: Condens. Matter* 24, **2012**, 424216:1-8.
- [47] J. Heyd & G. E. Scuseria. “Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential”. *J. Chem. Phys.* 118, **2003**, 8207-8215.
- [48] J. Paier, R. Hirsch, M. Marsman & G. Kresse. “The Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation functional applied to the G2-1 test set using a plane-wave basis set”. *J. Chem. Phys.* 122, **2005**, 234102:1-13.
- [49] G. Kresse & J. Furthmüller. “Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set”. *Comput. Mater. Sci.* 6, **1996**, 15-50.
- [50] H. J. Monkhorst & J. D. Pack. “Special points for Brillouin-zone integrations”. *Phys. Rev. B* 13, **1976**, 5188-5192.

Capítulo 4. Comportamiento del HfSe₂ a presión ambiente

Este capítulo tiene como objetivo principal presentar un primer conjunto de resultados relativos al sistema central que constituye esta Tesis Doctoral, el HfSe_2 . Estos resultados estarán organizados en diferentes secciones de acuerdo a la siguiente forma: en primer lugar, se comentarán los aspectos asociados a la estructura cristalográfica del material. A continuación, se profundizará en la estructura electrónica del mismo, y, finalmente, se abordará el estudio de las vibraciones del sólido.

En este primer capítulo de resultados se expondrá toda la información obtenida mayoritariamente a través de experimentos en condiciones ambiente, así como los resultados de algunos estudios realizados en función de la temperatura, que a su vez ayudan a completar una descripción general del sistema. En definitiva, el sentido principal de este capítulo consiste en establecer una base sólida de conocimientos sobre el HfSe_2 que permita abordar en capítulos posteriores estudios más complejos mediante la modificación de las condiciones que rodean al sistema. Es por ello que este capítulo constituye una parte fundamental de esta Tesis Doctoral.

4.1. Estructura cristalográfica del HfSe_2

4.1.1. Estructura cristalográfica del HfSe_2 en condiciones ambiente

En primer lugar, conviene mencionar que toda la caracterización estructural y cristalográfica del HfSe_2 se llevó a cabo mediante XRD de polvo policristalino. A pesar de disponer de la muestra en forma de monocristal, todos los experimentos de difracción contenidos en la Tesis, incluyendo la caracterización preliminar recogida en el Anexo I, fueron llevados a cabo con polvo policristalino, esencialmente por dos motivos. En primer lugar, es necesario señalar que este tipo de cristales laminares son en general muy fácilmente exfoliables y presentan a menudo un elevado grado de mosaicidad y defectos. Por ello, es realmente complicado conseguir una muestra monocristalina con una calidad suficiente como para llevar a cabo satisfactoriamente un experimento de difracción en monocristal. Si a esta consideración, añadimos además las restricciones propias de los experimentos de XRD a alta presión, entonces la difracción con polvo policristalino se convierte en una alternativa adecuada. En nuestro caso particular hay que tener en cuenta, además, que la estructura cristalográfica a presión ambiente del 1T-HfSe_2 es conocida, por lo que los experimentos de difracción con polvo policristalino permiten extraer la información estructural necesaria a través del refinamiento Rietveld.

La Figura 4.1 muestra el difractograma de rayos X del 1T-HfSe₂ en condiciones ambiente, adquirido en la línea MSPD del sincrotrón ALBA con la configuración de difracción de polvo de alta resolución. A la vista del difractograma obtenido, puede confirmarse la buena estadística de adquisición y elevada cristalinidad de la muestra, a pesar de tratarse de un difractograma de polvo generado a partir de una muestra de monocristal molida. Todas las reflexiones observadas pudieron indexarse en el grupo espacial $P\bar{3}m1$ (#164). Asimismo, los datos experimentales permitieron llevar a cabo un análisis Rietveld completo de acuerdo a la estructura del 1T-HfSe₂ previamente descrita en la literatura [1,2].

En la Figura 4.1 se recoge también el resultado del refinamiento Rietveld realizado, mostrando un buen acuerdo entre el difractograma observado y calculado. Los parámetros incluidos en el refinamiento fueron el factor de escala, el cero del detector, el *background* o fondo, los parámetros de perfil (eligiendo un perfil de tipo pseudo-Voigt), la asimetría, los parámetros reticulares, la coordenada atómica z de la posición especial 2d del Se y los factores térmicos isotrópicos para el Hf y Se. Asimismo, las características de la muestra hicieron necesario considerar los factores de absorción y orientación preferente. Este último aspecto es de especial importancia dada la naturaleza laminar de la muestra, y será discutido ampliamente en el próximo capítulo, donde adquiere una importancia notable en el tratamiento de datos de XRD a alta presión.

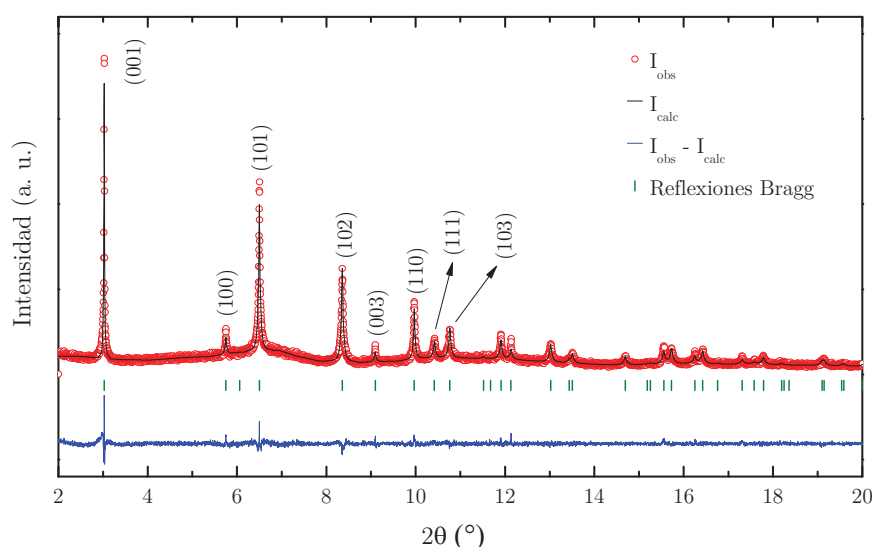


Figura 4.1. Diagrama de difracción de rayos X de polvo policristalino para el HfSe₂ en condiciones ambiente. Se incluye la indexación de las reflexiones más características dentro del grupo espacial $P\bar{3}m1$. Se muestra también el refinamiento Rietveld del difractograma. Los puntos rojos corresponden a la intensidad observada, la línea negra reproduce la intensidad calculada, las líneas verdes indican la posición de las reflexiones de Bragg y la línea azul es la diferencia entre intensidad observada y calculada.

Los parámetros estructurales obtenidos están resumidos en la Tabla 4.1, así como los factores de acuerdo asociados al refinamiento Rietveld. Se recogen también, a modo de comparación, los parámetros reticulares del 1T-HfSe₂ determinados experimentalmente en trabajos previos. Como puede observarse, la información estructural obtenida a través del refinamiento Rietveld está en buen acuerdo con la literatura existente. Para mayor claridad, la Figura 4.2 muestra una representación de la celda unidad del cristal de HfSe₂ obtenida a partir del refinamiento Rietveld, donde se indican también las dimensiones de la misma y posiciones atómicas de los átomos de Hf y Se.

Tabla 4.1. Parámetros estructurales para el 1T-HfSe₂ obtenidos en el refinamiento Rietveld.

Parámetros de red	$a = b$ (Å)		c (Å)	V (Å ³)	
Este trabajo	3.7562(5)		6.1749(2)	75.452(4)	
Ref. [1]	3.73(5)		6.15(5)	74.1(0)	
Ref. [2]	3.747		6.158	74.87(5)	
Posiciones atómicas	x	y	z	B_{iso} (Å ²)	f_{occ}
Hf (1a)	0	0	0	0.79(8)	1/3
Se (2d)	1/3	2/3	0.2560(7)	0.54(1)	2/3
Factores de acuerdo	χ^2	R_p (%)	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	R_I (%)
	1.54	6.91	8.81	7.75	5.55

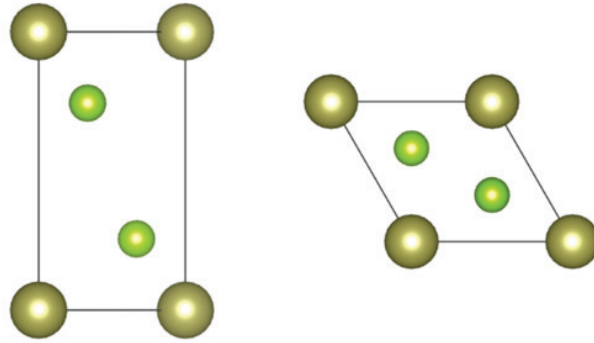


Figura 4.2. Representación esquemática de la celda unidad del 1T-HfSe₂. Las esferas azules representan el metal (Hf) y las esferas naranjas corresponden a los átomos de calcógeno (Se). a) Vista lateral a través del eje cristalográfico b . b) Vista superior a través del eje c .

Para completar la descriptiva estructural del 1T-HfSe₂ en condiciones ambiente, hemos realizado también cálculos DFT con el objetivo de confirmar computacionalmente la estructura más estable de este sistema. Asimismo, esta estructura teórica servirá como punto de partida para la realización de cálculos posteriores. Para el cálculo DFT de la estructura cristalográfica del 1T-HfSe₂ se han empleado dos funcionales de intercambio-

correlación, ya descritos en el Capítulo 3 de la presente Tesis. Por un lado, el funcional Perdew-Burke-Ernzerhof, PBE, uno de los más empleados dentro del contexto de la aproximación de gradiente generalizado (funcionales GGA), y que ofrece en general buenos resultados en el cálculo de estructuras. Por otra parte, el funcional opt88-vdW, que incluye además una contribución adicional para dar cuenta de las interacciones de van der Waals presentes en el sistema.

Tras la realización de los cálculos computacionales, se comprueba que la estructura de mínima energía para el sistema HfSe_2 corresponde al polimorfo 1T con grupo espacial $P\bar{3}m1$. En la Tabla 4.2 se presentan los resultados obtenidos para esta estructura con ambos potenciales, comparados a su vez con los valores experimentales determinados previamente.

Tabla 4.2. Parámetros reticulares del 1T- HfSe_2 experimentales y teóricos determinados en esta Tesis Doctoral.

Parámetros de red	a = b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
Experimental	3.7562(5)	6.1749(2)	75.452(4)
PBE	3.766	6.941	85.25
opt88-vdW	3.769	6.227	76.60

Ambos funcionales predicen la estabilidad relativa de la fase 1T- HfSe_2 frente a otras estructuras ensayadas. Sin embargo, el funcional de van der Waals describe mucho mejor los parámetros reticulares, dando como resultado un excelente acuerdo entre teoría y experimento. Como ya se ha comentado, la estructura 1T- HfSe_2 modelizada con este funcional será empleada en cálculos posteriores introduciendo otras variables externas.

4.1.2. Efecto de la temperatura en la estructura cristalográfica del HfSe_2

Una vez que hemos caracterizado y descrito la estructura cristalográfica del 1T- HfSe_2 a presión y temperatura ambiente, estamos en condiciones de abordar el estudio de la influencia que tienen estas dos magnitudes termodinámicas sobre la estructura cristalina de este material. En esta sección analizaremos el efecto de la temperatura sobre la estructura cristalográfica del 1T- HfSe_2 , y reservaremos el estudio sobre el efecto de la presión para el siguiente capítulo.

Antes de comenzar con el análisis de los resultados, destacaremos algunas consideraciones sobre los estudios estructurales en función de la temperatura que hemos realizado. En primer lugar, es interesante señalar que el objetivo de estos estudios es dual. Por un lado, evaluar la estabilidad térmica de la fase 1T-HfSe₂, buscando posibles indicios de transiciones de fase o incluso fenómenos o propiedades más complejas similares a las descritas en la sección 2.1.3. del capítulo 2. Por otra parte, entender el comportamiento estructural y mecánico de la propia fase 1T-HfSe₂ en función de la temperatura, desconocido hasta el momento. Otra consideración relevante hace referencia al intervalo de temperaturas escogido. Algunos estudios previos realizados con otros TMDs demuestran la tendencia de estos sistemas a descomponerse cuando son sometidos a altas temperaturas, como es por ejemplo el caso del MoS₂, el cual comienza a oxidarse y degradarse para formar MoO₃ y SO₂ en torno a 500 °C [3]. En el caso particular del 1T-HfSe₂, hemos observado que este material se oxida superficialmente al estar en contacto con el aire, fenómeno que ocurre con mayor facilidad al aumentar la temperatura. Asimismo, hay que tener en cuenta que prácticamente la totalidad de los fenómenos de interés en esta familia de compuestos aparecen a bajas temperaturas. Por estos motivos, consideramos que la estrategia más interesante y factible para abordar el estudio térmico estructural del 1T-HfSe₂ es mediante XRD a baja temperatura.

Los datos obtenidos en este estudio son el resultado de un experimento realizado en la línea MSPD del sincrotrón ALBA, haciendo uso de la configuración de difracción de polvo de alta resolución y el *cryojet* de nitrógeno. Con esta configuración hemos podido registrar difractogramas del 1T-HfSe₂ de excelente calidad, enfriando desde 300 K hasta 100 K. Los difractogramas fueron adquiridos cada 10 o 20 K durante las secuencias de enfriamiento y calentamiento, para comprobar la reversibilidad e histéresis del proceso.

La Figura 4.3 contiene los diagramas de difracción del 1T-HfSe₂ registrados a 300, 200 y 100 K. Afortunadamente, ha sido posible eliminar las reflexiones asociadas al hielo formado en las paredes del capilar de vidrio como consecuencia del enfriamiento con el *cryojet*. Tal y como puede apreciarse, los difractogramas mostrados son prácticamente similares, lo cual pone de manifiesto la estabilidad térmica de la fase 1T-HfSe₂ durante el enfriamiento, al menos hasta 100 K. No obstante, tal y como se detallará en el capítulo 5, experimentos posteriores llevados a cabo en el ESRF combinando presión y temperatura han permitido comprobar que la fase 1T-HfSe₂ se mantiene estable hasta 15 K a presión ambiente.

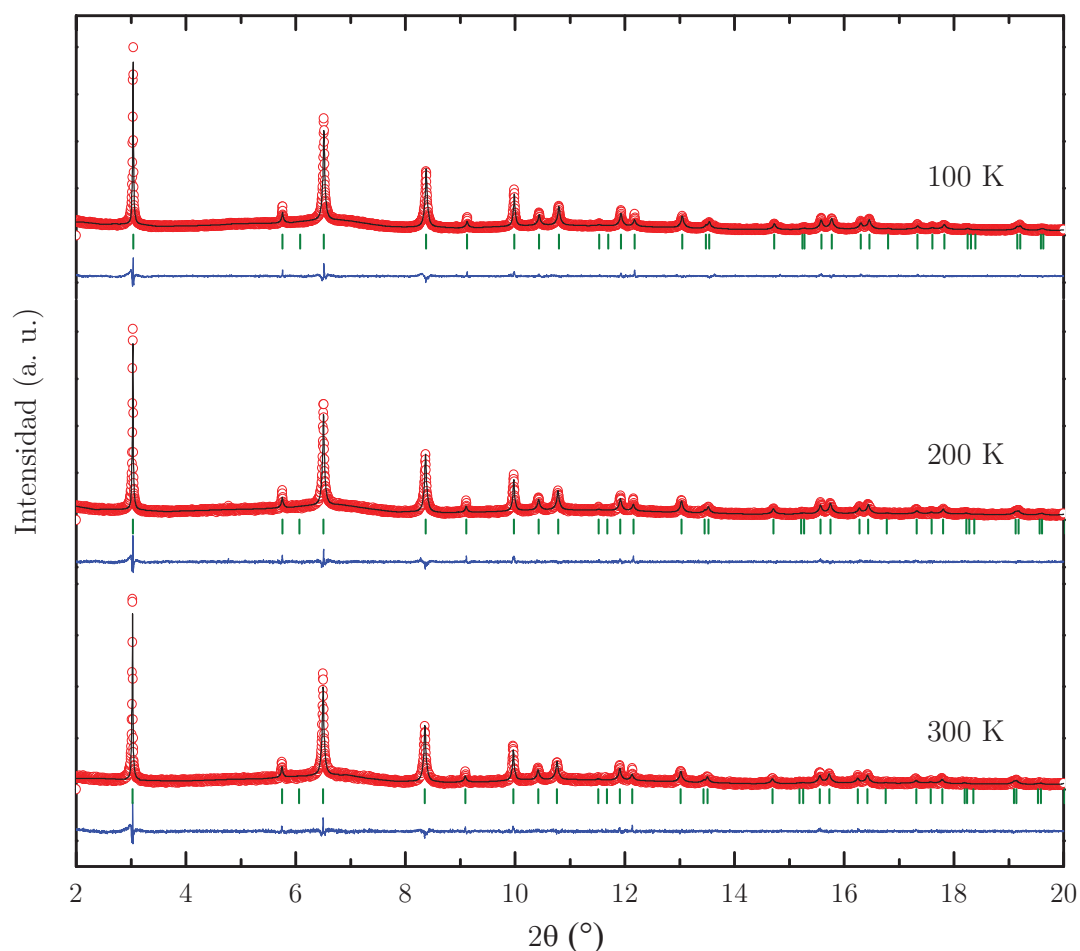


Figura 4.3. Difractogramas y refinamiento Rietveld del HfSe_2 a 300, 200 y 100 K. Los puntos rojos corresponden a la intensidad observada, la línea negra reproduce la intensidad calculada, las líneas verdes indican la posición de las reflexiones de Bragg y la línea azul es la diferencia entre intensidad observada y calculada.

Para comprobar con exactitud la validez del modelo estructural de la fase 1T- HfSe_2 a lo largo del intervalo de temperaturas estudiado, se ha realizado un refinamiento Rietveld de todos los diagramas de difracción obtenidos. Los difractogramas mostrados en la Figura 4.3 van acompañados de su correspondiente refinamiento Rietveld. Los refinamientos correspondientes a los diagramas de temperaturas intermedias pueden contemplarse en el Anexo II. Asimismo, la información estructural obtenida a partir de los refinamientos realizados se encuentra detallada en la Tabla 4.3, junto con los factores de acuerdo propios de cada ajuste Rietveld.

A pesar de que los diagramas de difracción no muestran evidencias significativas de alguna transformación estructural en el 1T- HfSe_2 , la modificación de las condiciones termodinámicas del sistema debe provocar alguna alteración en el mismo.

Tabla 4.3. Información estructural y factores de acuerdo obtenidos mediante refinamiento Rietveld del 1T-HfSe₂ a diferentes temperaturas entre 300 y 100 K.

T (K)	Parámetros estructurales 1T-HfSe ₂					Factores de acuerdo	
	a = b (Å)	c (Å)	B _{iso} Hf (Å ²)	B _{iso} Se (Å ²)	z (Se)	χ^2	R _I (%)
300	3.7562	6.1749	0.79	0.54	0.2560	1.54	5.55
280	3.7554	6.1723	0.83	0.39	0.2558	1.42	4.08
260	3.7546	6.1701	0.81	0.34	0.2557	1.39	3.88
240	3.7539	6.1681	0.56	0.38	0.2561	1.41	3.88
230	3.7537	6.1669	0.54	0.33	0.2558	1.35	3.87
220	3.7532	6.1655	0.43	0.44	0.2568	1.39	4.05
200	3.7526	6.1633	0.50	0.31	0.2557	1.44	4.18
190	3.7523	6.1619	0.27	0.17	0.2566	1.45	4.60
180	3.7518	6.1612	0.42	0.40	0.2558	1.40	4.28
160	3.7510	6.1586	0.36	0.17	0.2567	1.43	3.56
150	3.7508	6.1578	0.42	0.21	0.2567	1.40	3.60
140	3.7505	6.1565	0.33	0.19	0.2568	1.45	4.51
120	3.7498	6.1542	0.24	0.22	0.2565	1.50	3.71
110	3.7497	6.1535	0.41	0.06	0.2570	1.39	3.64
100	3.7494	6.1526	0.22	0.11	0.2575	1.86	3.00

La respuesta estructural que ofrece el 1T-HfSe₂ a la disminución de la temperatura puede apreciarse en primer lugar analizando la evolución de los máximos de difracción. La Figura 4.4 muestra los contornos de intensidad en función de la temperatura para algunos de los máximos de difracción más representativos. Puede apreciarse fácilmente el desplazamiento de los máximos de difracción hacia mayores ángulos al disminuir la temperatura, lo cual indica, según la ley de Bragg, una reducción de los espaciados interplanares, y como consecuencia, una reducción de los parámetros reticulares de la celda cristalográfica. Esta idea se confirma a la vista de los resultados resumidos en la Tabla 4.3, en los cuales se observa una tendencia decreciente en los parámetros de celda *a* y *c* a medida que la temperatura disminuye. Sin embargo, es interesante destacar que, más allá del cambio volumétrico que sufre el material, la estructura cristalográfica apenas se ve alterada y las coordenadas atómicas se mantienen prácticamente invariantes dentro de la celda unidad. De hecho, analizando la única coordenada atómica no fija, la coordenada *z* de la posición Wyckoff 2d del átomo de Se, puede apreciarse que no sufre ninguna tendencia clara, al menos dentro de la resolución alcanzable en el experimento.

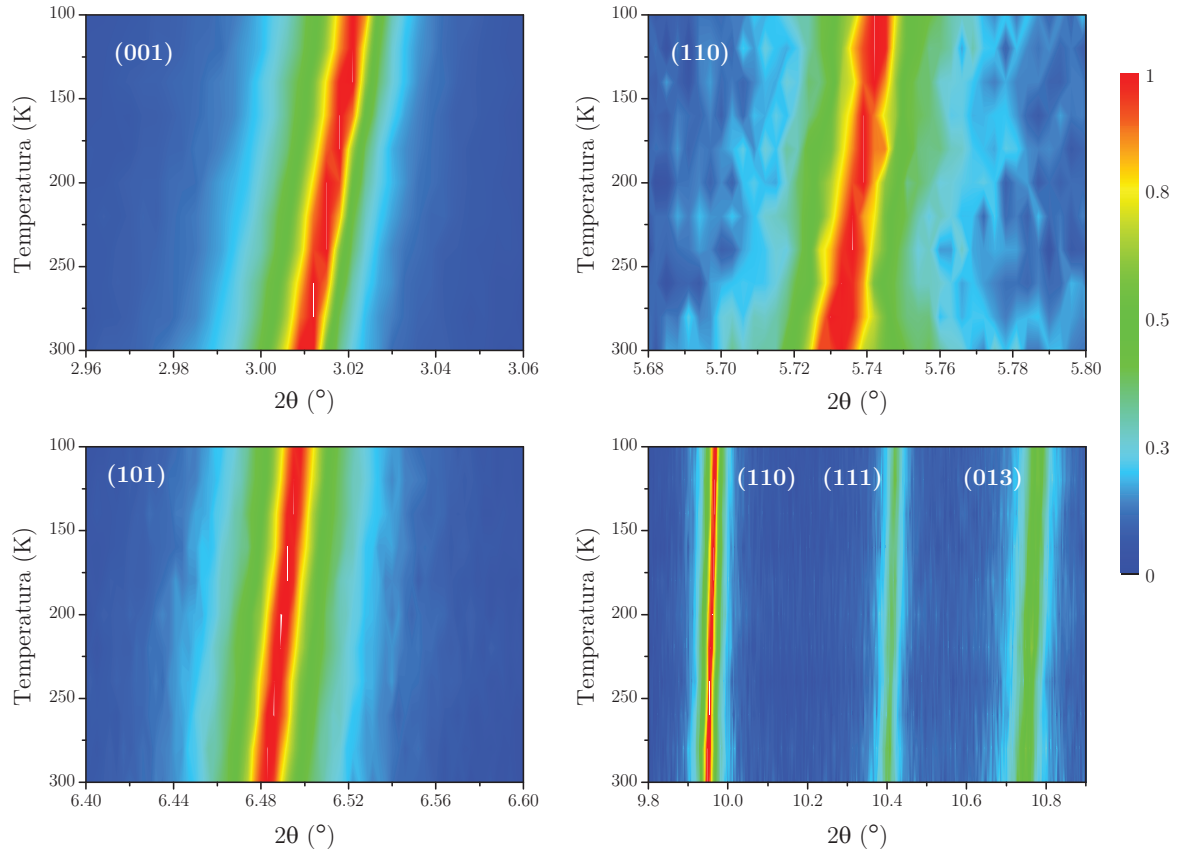


Figura 4.4. Contornos de intensidad en función de la temperatura para las algunas reflexiones seleccionadas de los difractogramas del 1T-HfSe₂. Para facilitar la comparativa, la intensidad de cada reflexión se ha normalizado, tal y como muestra la leyenda de la figura. Nótese que la reflexión (100), con una intensidad relativa mucho menor, presenta más ruido al aplicar la normalización.

Es interesante también señalar la buena correlación observada entre la temperatura y la contribución de los factores térmicos isotrópicos, B_{iso} , de los átomos de Hf y Se. Los factores térmicos están asociados a la vibración o desplazamiento isotrópico de los átomos con respecto a su posición de equilibrio en la red cristalina. Como es lógico, cuando la energía térmica del sistema se reduce, esta contribución vibracional también disminuye.

Como ya se ha demostrado, la variación de la temperatura provoca un efecto sutil pero visible sobre las dimensiones de la celda cristalográfica. Son precisamente estas alteraciones las que permiten profundizar en un estudio sobre las propiedades termoelásticas del sólido. La Figura 4.5 muestra la evolución de los parámetros reticulares en función de la temperatura. La parametrización de estas curvas es controvertida, y existen numerosos ejemplos en la literatura que abordan estudios similares mediante metodologías muy diferentes. Desde un punto de vista teórico, el comportamiento a baja

temperatura puede ser descrito según el modelo de Debye. Asimismo, en el régimen de altas temperaturas (cuando $T \gg \theta_D$, donde θ_D es la temperatura de Debye del sólido), es frecuente considerar de forma aproximada una tendencia lineal. En nuestro caso, los cálculos computacionales indican que la temperatura de Debye del 1T-HfSe₂ es 190 K, por lo que no resulta adecuado considerar una tendencia lineal en todo el intervalo de temperaturas estudiado.

En realidad, para llevar a cabo una correcta parametrización en base al modelo de Debye, sería deseable disponer de un conjunto de datos experimentales con un mayor número de puntos y extendido en un intervalo de temperaturas más amplio. De forma alternativa, en nuestro caso hemos considerado la opción de ajustar los datos experimentales a un modelo matemático sencillo, carente de sentido físico pero que resulta práctico desde el punto de vista de un análisis numérico. Las líneas continuas mostradas en la Figura 4.5 representan el ajuste paramétrico de los valores experimentales a un polinomio de segundo orden. Las funciones paramétricas obtenidas se recogen en las ecuaciones 4.1 a 4.3.

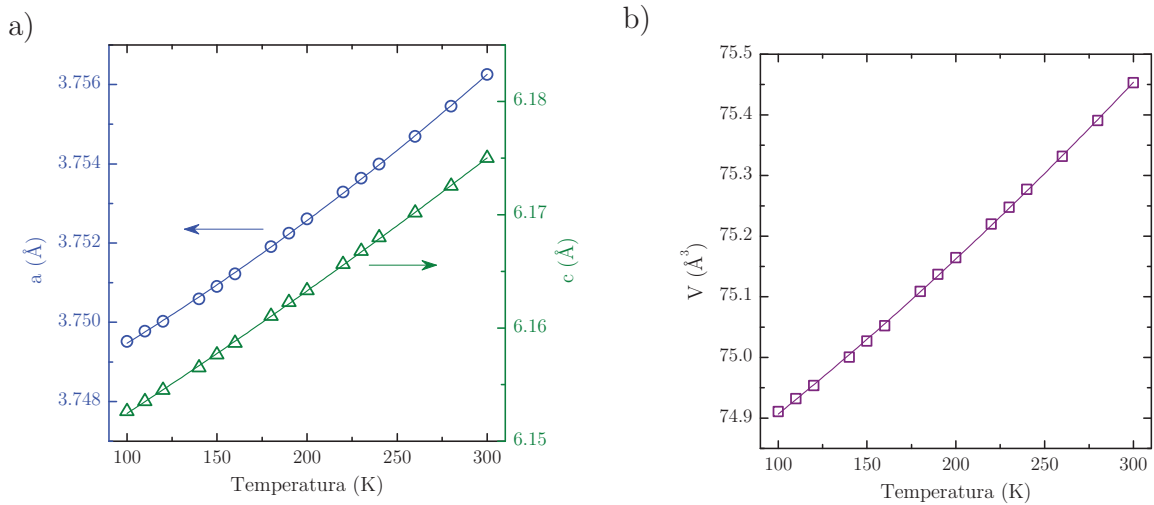


Figura 4.5. Evolución de los parámetros reticulares del 1T-HfSe₂ en función de la temperatura entre 100 y 300 K. Los puntos corresponden a los datos experimentales, mientras que las líneas continuas representan el ajuste a un polinomio de segundo orden. El error en los valores experimentales es más pequeño que el tamaño de los puntos.

Es importante señalar que este tratamiento de los datos no tiene significado físico en sí mismo, y su único objetivo es encontrar una relación paramétrica entre los parámetros de red y la temperatura que sea apropiada desde el punto de vista numérico, para posteriormente aplicar las definiciones formales de los coeficientes de expansión térmica. A la vista de las curvas mostradas en la Figura 4.5 y las ecuaciones paramétricas

de segundo orden, la variación térmica del parámetro reticular c es mucho mayor que la variación observada para el parámetro a . Sin duda, esto es un buen reflejo de los diferentes tipos de interacciones que se encuentran presentes en el sólido. Las interacciones dentro del plano ab son básicamente enlaces covalentes-iónicos, mientras que fuera del plano, a lo largo del eje c , las interacciones son de tipo Van der Waals, con un carácter mucho más débil. Por este motivo, es lógico que este tipo de sistemas laminares presenten una respuesta anisotrópica frente a un estímulo externo como puede ser un cambio de temperatura.

$$a = (3.74697 \pm 0.00009) + (2.21 \pm 0.09) \cdot 10^{-5} \cdot T + (3.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-8} \cdot T^2 \quad (4.1)$$

$$c = (6.1426 \pm 0.0006) + (9.4 \pm 0.3) \cdot 10^{-5} \cdot T + (4.6 \pm 0.8) \cdot 10^{-8} \cdot T^2 \quad (4.2)$$

$$V = (74.686 \pm 0.007) + (2.02 \pm 0.08) \cdot 10^{-3} \cdot T + (1.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \quad (4.3)$$

A partir de las variaciones térmicas de los parámetros reticulares, es posible determinar el coeficiente de expansión térmica lineal y volumétrico. En el caso de un sólido con simetría trigonal, es posible definir dos coeficientes de expansión lineales, asociados a las dos direcciones cristalográficas no equivalentes a y c , tal y como indican las siguientes expresiones:

$$\alpha_a = \frac{1}{a} \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_P \quad (4.4)$$

$$\alpha_c = \frac{1}{c} \left(\frac{\partial c}{\partial T} \right)_P \quad (4.5)$$

Del mismo modo, se define el coeficiente de expansión térmica cúbico o volumétrico, según la siguiente definición:

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (4.6)$$

Para la determinación de los distintos coeficientes de expansión térmica, hemos aplicado de forma directa las relaciones detalladas anteriormente sobre los datos experimentales, llevando a cabo la derivada numérica de los parámetros de red en función de la temperatura. Los puntos representados en la Figura 4.6 muestran el resultado obtenido mediante este procedimiento. Por otro lado, hemos aplicado también la definición formal de los coeficientes de expansión sobre las funciones paramétricas de

ajuste expresadas en las ecuaciones 4.1 a 4.3. El resultado de este segundo cálculo se representa en la Figura 4.6 mediante líneas continuas.

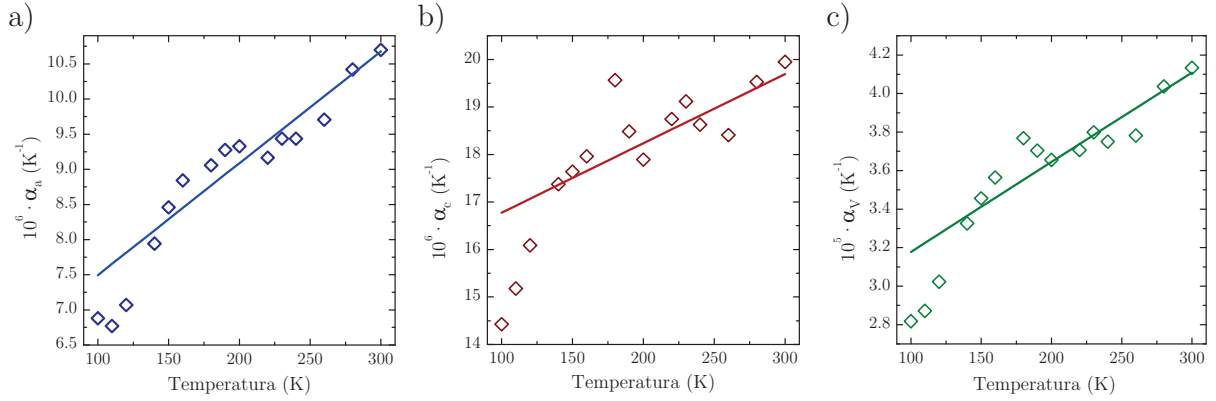


Figura 4.6. Evolución térmica de los coeficientes de expansión térmica del 1T-HfSe₂ entre 100 y 300 K determinada numéricamente a partir de los datos experimentales, aplicando las ecuaciones (4.4) a (4.6). Las líneas sólidas representan la evolución de los coeficientes de expansión calculada aplicando las definiciones formales (ecuaciones (4.4) a (4.6)) sobre las ecuaciones de ajuste polinómico (ecuaciones (4.1) a (4.3)).

Los resultados presentados en la Figura 4.6 ponen de manifiesto que la parametrización con un polinomio de orden 2 funciona relativamente bien a altas temperaturas. A temperaturas próximas a 100 K, el cálculo numérico de los coeficientes de expansión se aleja significativamente del modelo basado en la derivada analítica del ajuste parabólico. En cualquier caso, la determinación numérica de los coeficientes de expansión térmica nos permite obtener un valor discreto de los mismos a 300 K, tal y como se resume en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4. Coeficientes de la ecuación paramétrica de segundo orden que describe la evolución térmica de los coeficientes termoelásticos del 1T-HfSe₂. Se incluye también el valor de los coeficientes termoelásticos a 300 K.

$10^6 \cdot \alpha_a \text{ (K}^{-1}\text{)}$	$10^6 \cdot \alpha_c \text{ (K}^{-1}\text{)}$	$10^5 \cdot \alpha_v \text{ (K}^{-1}\text{)}$
10.6980 ± 0.00006	19.9504 ± 0.00004	4.13355 ± 0.0002

No existen en la bibliografía demasiados estudios sobre los coeficientes de expansión térmica de materiales MX₂, por lo que resulta difícil establecer una comparación con los valores obtenidos. Uno de los pocos trabajos existentes es el publicado por Murray y Evans en el año 1979, en el cual abordaron el estudio del MoS₂ y WSe₂ mediante XRD entre 10 y 300 K [4]. Los coeficientes de expansión lineal α_a y α_c

determinados por estos autores para el MoS_2 son $4.922 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ y $18.58 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, y $1.445 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ y $1.374 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ para el WSe_2 , respectivamente. El HfSe_2 presenta valores cercanos a los encontrados para estos dos materiales. Si analizamos la relación α_c/α_a , observamos que el HfSe_2 presenta un comportamiento intermedio entre ambos compuestos. Este cociente, prácticamente 1 en el WSe_2 y 3.7 en el MoS_2 , es cercano a 2 en el caso del HfSe_2 .

4.2. Estructura electrónica del HfSe_2

El objetivo de esta sección es profundizar en los aspectos relacionados con la estructura electrónica del HfSe_2 , que a su vez serán la base para entender algunas particularidades y características de este material que se comentan en secciones posteriores. En esta Tesis Doctoral, la estructura electrónica del HfSe_2 se ha estudiado mayoritariamente desde un punto de vista teórico, a través del cálculo computacional de su estructura de bandas. Asimismo, algunos experimentos de espectroscopía de absorción y espectroscopía Raman han permitido completar el análisis de la estructura electrónica, obteniendo una descriptiva bastante detallada de este aspecto.

A la hora de hacer una revisión de bibliográfica sobre los trabajos publicados hasta el momento en relación con el HfSe_2 , es fácil percibir que uno de los aspectos que más interés ha generado sobre este sistema es su comportamiento electrónico, con vistas a posibles aplicaciones en dispositivos semiconductores y optoelectrónica. Sin embargo, resulta paradójico el hecho de que precisamente la estructura electrónica de este material no se ha estudiado con demasiada profundidad, y continúa siendo en la actualidad un aspecto relativamente desconocido. Sin ir más lejos, basta con mencionar que para encontrar alguno de los poquísimos trabajos dedicados al cálculo y estudio de la estructura electrónica de bandas del HfSe_2 , es necesario remontarse hasta la década de 1970 [5, 6].

Antes de comenzar con la discusión detallada sobre la estructura electrónica del HfSe_2 , resulta de gran utilidad comentar algunos conceptos y generalidades que serán empleados a lo largo de esta sección. La Figura 4.7 muestra la primera zona de Brillouin correspondiente a un sistema con simetría hexagonal o trigonal, como es el caso del HfSe_2 . También están indicados los vectores de la red recíproca (k_x , k_y y k_z) así como los puntos de alta simetría. Estos puntos de red serán imprescindibles para entender tanto la

estructura de bandas como las curvas de dispersión de fonones, que se comentarán en la próxima sección.

Como ya se ha descrito en el Capítulo 2, el 1T-HfSe₂ presenta simetría local D_{3d} . Este grupo de simetría es simórfico, es decir, se genera por combinación directa de una red de Bravais con un grupo puntual de simetría, y por tanto carece de elementos de simetría traslacional. De este modo, el vector de ondas situado en Γ presentará el mismo grupo de simetría que el cristal, D_{3d} . Sin embargo, en el punto K el operador inversión actúa sobre el vector de ondas de manera que ahora la simetría en dicho punto de la zona de Brillouin es D_3 . Del mismo modo, el vector de ondas en M pertenece al grupo de simetría C_{2h} . Es importante tener presentes estas consideraciones, pues la estructura de bandas del sólido estará condicionada por estas imposiciones de simetría.

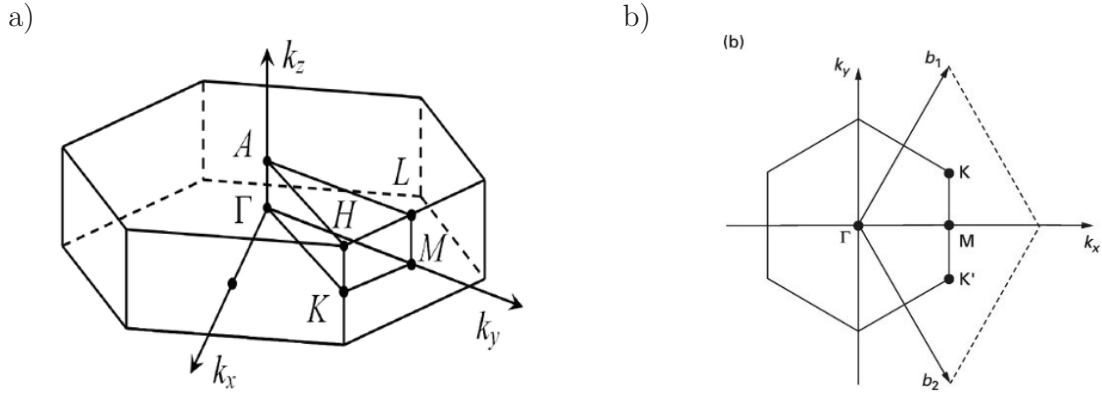


Figura 4.7. Representación de la primera zona de Brillouin para un cristal con simetría hexagonal o trigonal. a) Vista completa y b) vista superior del plano definido por los vectores de onda k_x y k_y .

Para poder hacer un análisis detallado de la estructura de bandas del HfSe₂, será necesario entender las representaciones irreducibles correspondientes a las funciones de base empleadas en el cálculo de las bandas. Estas funciones son sencillamente combinaciones de los orbitales más externos de los átomos del metal y el calcógeno, y más concretamente, de los orbitales $6s$ y $5d$ del Hf y $4s$ y $4p$ del Se. Dicho esto, la Tabla 4.5 recoge las representaciones irreducibles de las funciones de base formadas por combinación de los orbitales atómicos de ambos elementos en los grupos de simetría mencionados para los puntos Γ , K y M de la primera zona de Brillouin.

Tabla 4.5. Representaciones irreducibles de las funciones de base atómicas que se emplearán en el cálculo computacional de la estructura electrónica. Nótese que un mismo orbital atómico puede ser descrito por varias representaciones irreducibles, en función de la combinación que forme con otros orbitales.

Orbital	Γ (D_{3d})	K (D_3)	M (C_{2h})
s	Γ_1^+, Γ_2^-	K_3	M_1^+, M_2^-
p_x	Γ_3^+, Γ_3^-	K_1, K_2, K_3	M_2^+, M_1^-
p_y	Γ_3^+, Γ_3^-	K_1, K_2, K_3	M_1^+, M_2^-
p_z	Γ_1^+, Γ_2^-	K_3	M_1^+, M_2^-
d_{xy}	Γ_3^+	K_3	M_2^+
d_{xz}	Γ_3^+	K_3	M_2^+
d_{yz}	Γ_3^+	K_3	M_1^+
d_{z^2}	Γ_1^+	K_1	M_1^+
$d_{x^2-y^2}$	Γ_3^+	K_3	M_1^+

La nomenclatura empleada en la Tabla 4.5, denominada notación de Koster o KDWS (en honor a los autores que la propusieron en 1963: Koster, Dimmock, Wheeler y Statz) [7], es muy habitual en física de semiconductores, pero se aleja de la nomenclatura empleada mayoritariamente en teoría de grupos molecular, conocida como notación de Mulliken [8]. Para facilitar la lectura de los términos relacionados con esta nomenclatura, en la Tabla 4.6 se muestra la equivalencia entre ambas notaciones. De hecho, en esta Tesis Doctoral se emplean ambas nomenclaturas, dependiendo de los conceptos o fenómenos involucrados.

Tabla 4.6. Equivalencia entre las representaciones irreducibles expresadas en notación KDWS y notación molecular.

Γ (D_{3d})		K (D_3)		M (C_{2h})	
Notación KDWS	Notación Mulliken	Notación KDWS	Notación Mulliken	Notación KDWS	Notación Mulliken
Γ_1^+	A_{1g}	K_1	A_1	M_1^+	A_g
Γ_1^-	A_{1u}	K_2	A_2	M_1^-	A_u
Γ_2^+	A_{2g}	K_3	E	M_2^+	B_g
Γ_2^-	A_{2u}			M_2^-	B_u
Γ_3^+	E_g				
Γ_3^-	E_u				

Con el fin de entender mejor la formación de la estructura de bandas del HfSe₂, comentaremos a continuación con más detalle los estados electrónicos que se encuentran involucrados directamente en la formación de la misma. Teniendo en cuenta el desdoblamiento del campo cristalino que sufren los orbitales d , Wilson y Yoffe [9] sugirieron una hibridación de los dos estados e_g del metal junto con los orbitales p del calcógeno, de tal manera que, al combinarse con el orbital s del catión, aportan la contribución covalente del enlace. Esta contribución es el origen de las bandas con carácter enlazante y antienlazante, separadas por un *gap* de energía. Por otra parte, los orbitales t_{2g} forman la base de las bandas con carácter no enlazante. Como consecuencia de la diferente electronegatividad que presentan el Hf y el Se, las bandas antienlazantes presentarán mayor contribución de los estados d del metal, mientras que las bandas enlazantes contendrán mayor carácter p del anión. No obstante, una separación completa de estas dos contribuciones implicaría falta de hibridación, y por ello, un enlace esencialmente iónico. Los estados no enlazantes t_{2g} se encuentran localizados en el *gap* de energía entre las bandas enlazantes y antienlazantes. Según este panorama, los sistemas MX₂ del grupo IV presentan un *gap* fundamental que aparece entre los estados híbridos p - d y las bandas no enlazantes con carácter mayoritario t_{2g} .

La estructura de bandas del HfSe₂ se ha obtenido mediante cálculos computacionales DFT. Al igual que los cálculos sobre la estructura cristalográfica presentados en la sección anterior, se han empleado los funcionales de intercambio-correlación PBE y opt88-vdW. Desde un punto de vista cualitativo, la estructura electrónica calculada a través de ambos potenciales es muy similar, presentando las mismas bandas, simetrías y degeneraciones. Sin embargo, y al igual que ocurría en el cálculo de la estructura cristalográfica, el funcional opt88-vdW ofrece mejores resultados frente al funcional PBE desde un punto de vista cuantitativo.

La Figura 4.8 muestra la estructura de bandas del HfSe₂ obtenida a través del funcional de Van der Waals, opt88-vdW. Asimismo, se indica la simetría de las bandas en los distintos puntos de la zona de Brillouin.

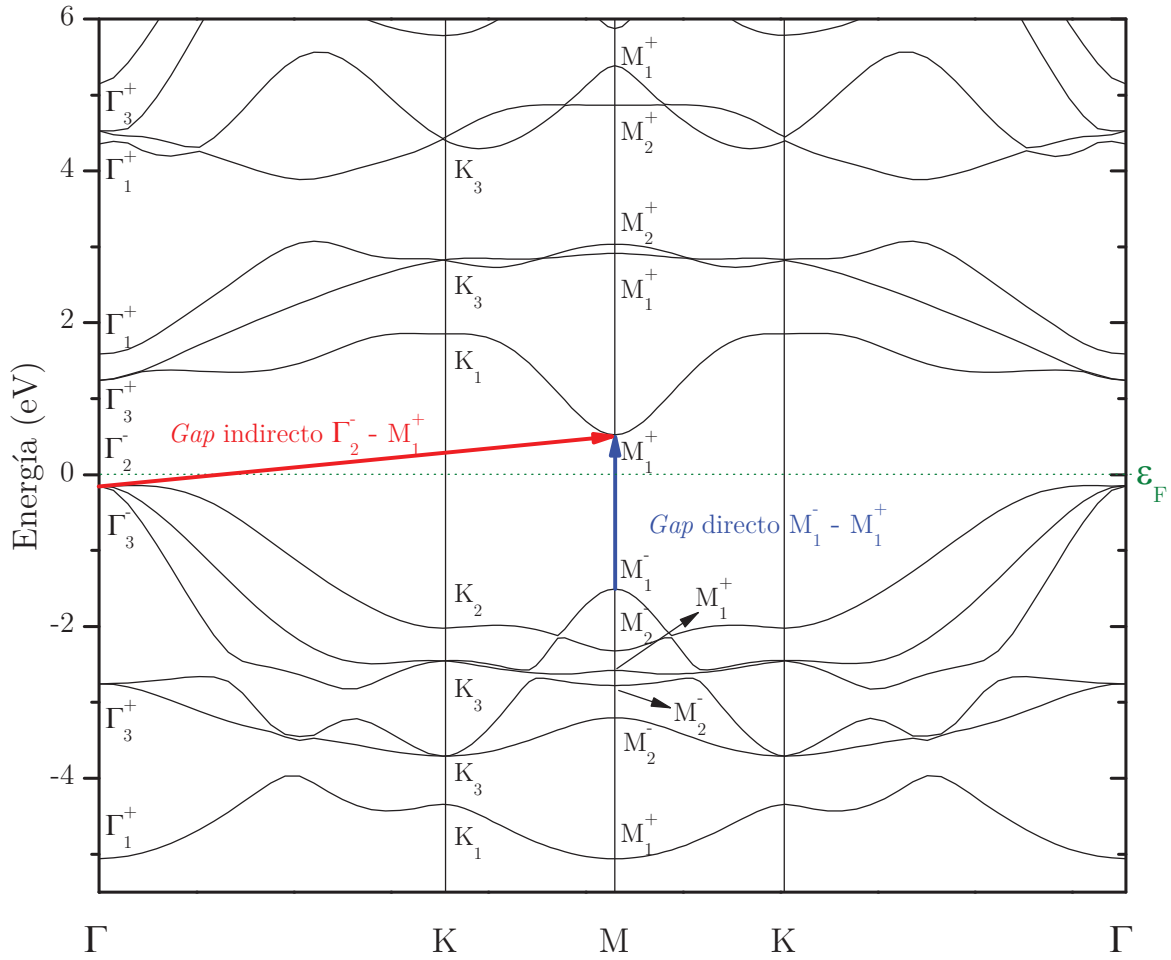


Figura 4.8. Diagrama de bandas del 1T-HfSe₂ calculado con un potencial opt88-vdW. Se indican las transiciones asociadas al *gap* indirecto, entre Γ_2^- y M_1^+ , así como el *gap* directo entre M_1^- y M_1^+ .

La banda de valencia, situada por debajo del nivel de Fermi, y formada mayoritariamente por estados p del Se, presenta una anchura de 4.9 eV. Como puede observarse, el máximo de la banda de valencia se encuentra situado en el punto Γ , y pertenece a la simetría Γ_2^- . A su vez, los estados con simetría Γ_3^+ y Γ_1^+ en la banda de valencia corresponden a las combinaciones simétricas de los orbitales p del anión. Por otra parte, la banda de conducción se localiza a energías superiores a la del nivel de Fermi, y presenta una anchura de unos 3.9 eV. Las bandas con simetría Γ_3^+ y Γ_1^+ que se encuentran situadas inmediatamente por encima del nivel de Fermi están asociadas a los orbitales d del Hf, provenientes de los estados t_{2g} , tal y como se mencionaba anteriormente. Es interesante destacar también que el carácter de la banda de conducción $\Gamma_1^+ - K_1 - M_1^+ - \Gamma_1^+$ varía a lo largo de la zona de Brillouin. En concreto, en los puntos Γ y K el orbital d_{z^2} muestra una contribución predominante, mientras que en el punto M se observa una mayor participación de la mezcla entre los estados $d_{x^2-y^2}$ y d_{xy} . La estructura de bandas mostrada en la Figura 4.8 indica la existencia de un *gap* indirecto de menor energía entre

los puntos Γ_2^- de la banda de valencia y M_1^+ de la banda de conducción, con un valor aproximado de 0.7 eV. Asimismo, para encontrar el *gap* directo más pequeño en el HfSe₂ habría que considerar la transición entre los estados M_1^- y M_1^+ .

Greenaway y Nitsche publicaron en 1965 un estudio en el que abordaban la síntesis y una primera caracterización electrónica preliminar de diferentes materiales MX₂ pertenecientes al grupo IV [1]. Para ello, llevaron a cabo experimentos de reflectividad en un intervalo de energías entre 1 y 12 eV. Precisamente, en esta Tesis Doctoral hemos aprovechado esos datos experimentales con el fin de validar y comprobar que la estructura de bandas obtenida constituye un punto de partida para describir la estructura electrónica del HfSe₂. La Figura 4.9 muestra el espectro de reflectividad obtenido por Greenaway, en el cual se indican también los máximos asociados a transiciones electrónicas identificadas y asignadas según nuestra estructura de bandas.

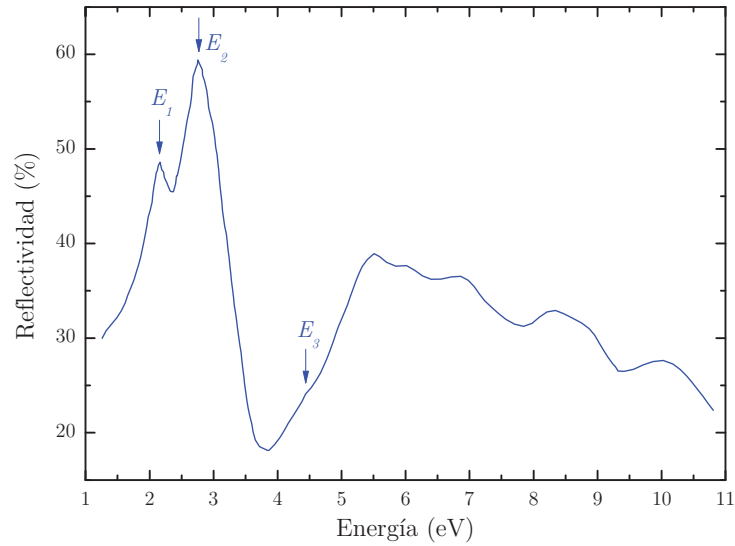


Figura 4.9. Espectro de reflectividad del 1T-HfSe₂, tomado de la referencia [1]. Se indican los máximos del espectro asignados a transiciones electrónicas dentro de la estructura de bandas.

A la hora de identificar y asignar las posibles transiciones electrónicas del espectro de reflectividad a partir de la estructura de bandas, es importante tener en cuenta dos consideraciones. En primer lugar, todas las transiciones permitidas deberán ser directas, es decir, ocurrir entre dos estados dentro del mismo punto de la zona de Brillouin, sin existir variación en los vectores de onda. Por otra parte, las transiciones deberán cumplir las reglas de selección para los grupos de simetría involucrados en los diferentes puntos de la zona de Brillouin.

La Tabla 4.7 contiene la asignación realizada del espectro de reflectividad de la referencia [1], basada en la estructura de bandas obtenida en esta Tesis. Para ello, se incluyen los resultados obtenidos mediante los dos potenciales ensayados, PBE y opt88-vdW. Asimismo, a modo de comparación se incluyen algunos datos experimentales y teóricos adicionales encontrados en la literatura.

Tabla 4.7. Identificación y asignación de transiciones electrónicas a partir del espectro de reflectividad tomado de la referencia [1] y la estructura de bandas teórica obtenida en esta Tesis. Todas las energías están expresadas en eV.

Transiciones	Teoría			Experimental		
	Ref. [5]	PBE	opt88-vdW	Ref. [1]	Ref. [9]	Ref. [10]
<i>Gap</i> Indirecto						
$\Gamma_2^- \rightarrow M_1^+$	1.90	0.59	0.67	1.13 (E_0)	1.05	
<i>Gap</i> Directo						
$M_1^- \rightarrow M_1^+$	2.96	1.99	2.04	2.20 (E_I)		2.28
$\Gamma_3^- \rightarrow \Gamma_1^+$	3.40	1.67	1.74	2.80 (E_2)		2.76
$M_1^- \rightarrow M_1^+$	5.20	4.44	4.43			
$\Gamma_2^- \rightarrow \Gamma_3^+$	6.25	4.66	4.67	4.40 (E_3)		

Como puede apreciarse en la Tabla 4.7, ha sido posible identificar y asignar varias transiciones electrónicas observables en el espectro de reflectividad. En cuanto a los valores experimentales del *gap* indirecto, éstos se han obtenido mediante espectroscopía de absorción. Para facilitar la comprensión de las transiciones reflejadas en la Tabla 4.7, se han esquematizado también en la Figuras 4.10 todos los tránsitos electrónicos identificados.

A la vista de los resultados presentados, pueden extraerse varias conclusiones. En primer lugar, aunque cualitativamente los potenciales empleados en el cálculo ofrecen resultados similares, el potencial de van der Waals presenta mejor acuerdo con los datos experimentales desde un punto de vista cuantitativo. Si, además, comparamos los resultados computacionales obtenidos con los datos teóricos existentes hasta el momento, podemos afirmar que la estructura electrónica determinada en esta Tesis Doctoral supone una mejora importante en la descriptiva del HfSe₂.

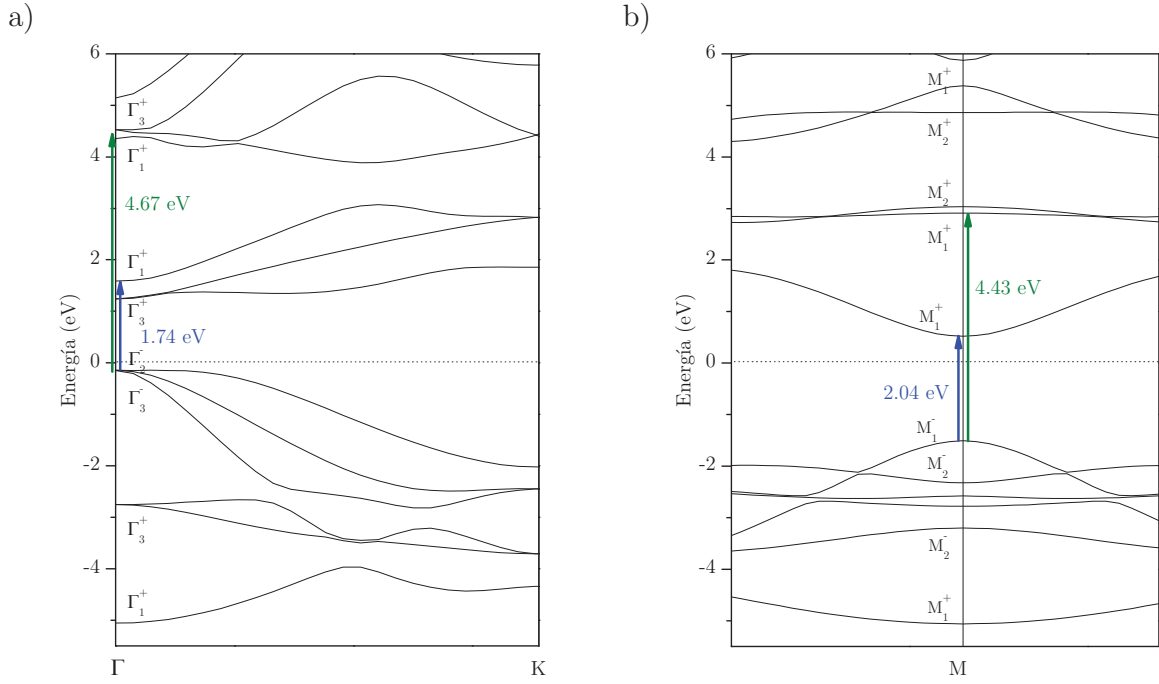


Figura 4.10. Resumen de las transiciones electrónicas identificadas en la estructura de bandas teórica del 1T-HfSe₂.

Llegados a este punto, merece la pena hacer una discusión específica sobre el *gap* indirecto en la estructura electrónica del HfSe₂, pues ciertamente constituye una de las características principales de este material. Tanto los estudios experimentales de Greenaway [1] y Wilson [9], como algunos trabajos mucho más recientes [11, 12, 13], cifran este parámetro entre 0.9 y 1.1 eV aproximadamente. Para confirmar estos valores y disponer de un dato experimental propio que pueda servir como punto de partida en estudios posteriores, hemos realizado medidas de absorción óptica en el visible y el infrarrojo, en colaboración con el profesor Jesús González de la Universidad de Cantabria. La Figura 4.11 muestra el espectro de absorción de una muestra de HfSe₂ con 120 μm de espesor. Para un semiconductor con un *gap* indirecto, es posible determinar el valor de dicho *gap* empleando la siguiente expresión [14]:

$$\alpha(h\nu) \propto (h\nu \pm E_{\text{fotón}} - E_g)^2 \quad (4.8)$$

En la ecuación anterior, $\alpha(h\nu)$ es el coeficiente de absorción, $E_{\text{fotón}}$ es la energía del fotón absorbido y E_g el valor del *gap* indirecto. De esta forma, representando la raíz cuadrada del coeficiente de absorción frente a la energía del fotón, es posible determinar el *gap* mediante una extrapolación cuando $\alpha(h\nu)$ es igual a cero, tal y como se muestra en la gráfica superior de la Figura 4.11. Es nuestro caso, la extrapolación genera un valor del

gap de 1.05 eV, lo cual está en perfecto acuerdo con los valores encontrados en la bibliografía.

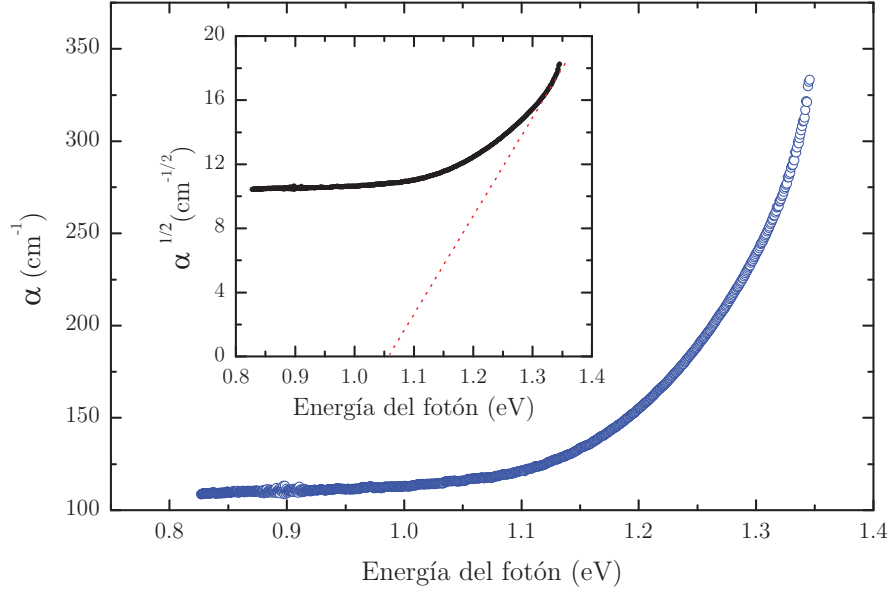


Figura 4.11. Espectro de absorción óptica en el IR para el 1T-HfSe₂. La figura insertada en la parte superior muestra la representación realizada para obtener el valor del *gap* indirecto, a través de la ecuación (4.8). La línea discontinua detalla la extrapolación y corte con el eje de energías.

Una vez confirmado el valor experimental del *gap* del HfSe₂, hay que mencionar que el valor teórico obtenido en nuestro caso es significativamente inferior (véase Tabla 4.7). En este sentido, hay que tener en cuenta que los métodos computacionales DFT con funcionales de intercambio-correlación suelen subestimar muy habitualmente el valor del *gap*. Con la intención de solventar este inconveniente, hemos realizado algunos cálculos empleando un funcional híbrido PBE0. Gracias a esta modificación, con un 10% de contribución Hartree-Fock hemos obtenido un *gap* teórico de 0.97 eV, ajustándose considerablemente mejor al valor experimental. Para concluir, y a modo de resumen, la Tabla 4.8 recoge los valores de *gap* indirecto experimentales y teóricos del HfSe₂ obtenidos en esta Tesis Doctoral, así como los datos recopilados en la literatura.

Tabla 4.8. Resumen de los valores de *gap* indirecto (en eV) teóricos y experimentales obtenidos en esta Tesis Doctoral. Se comparan con los valores encontrados en la literatura.

Teoría					Experimental					
Ref. [5]	Ref. [15]	PBE	opt88- vdW	PBE0 (10% HF)	Ref. [1]	Ref. [9]	Ref. [11]	Ref. [12]	Ref. [13]	Este trabajo
1.90	0.45	0.59	0.67	0.97	1.13	1.05	1.10	1.1	1.3	1.05

4.3. Estructura vibracional del HfSe₂

4.3.1. Relación de dispersión de fonones del 1T-HfSe₂

Una vez descritos los aspectos más significativos relacionados con la estructura cristalina y electrónica, estamos en condiciones de abordar el estudio de las vibraciones en el HfSe₂. Tal y como ya se mencionó en el capítulo anterior, y teniendo en cuenta que el sistema objeto de estudio en esta Tesis Doctoral es un sistema no molecular, la interpretación de los fenómenos relacionados con el movimiento vibracional de los átomos en la red cristalina requiere el conocimiento previo de las relaciones de dispersión de fonones. Los fonones son las cuasi-partículas que describen las vibraciones de una red cristalina, es decir, son los modos normales de vibración del cristal.

Si suponemos un cristal formado por N átomos en su celda unidad, entonces encontraremos que la estructura vibracional de dicho sólido constará de $3N$ ramas fonónicas. La estructura vibracional de un sólido se representa mediante la relación de dispersión de fonones. La Figura 4.12 muestra una relación de dispersión de fonones genérica en la que se relaciona la energía del fonón (ω) con el vector de onda (k). En un cristal tridimensional existen tres ramas acústicas (A), correspondientes a desplazamientos en fase de los átomos del cristal, cuya frecuencia tiende a cero a medida que el vector de onda también lo hace; las ramas restantes, en las que los átomos se mueven fuera de fase, son los modos ópticos (O). Al considerar sistemas de más de una dimensión, estas ramas a su vez se dividen en longitudinales (L) o transversales (T).

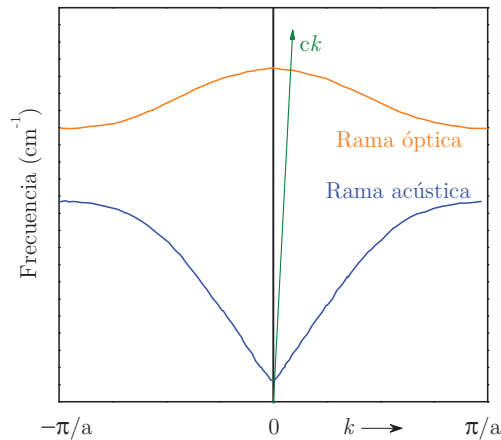


Figura 4.12. Curvas de dispersión de fonones para un cristal genérico que posee una rama óptica y una acústica. La línea verde representa la relación de dispersión para la radiación electromagnética ($\omega = ck$).

Para llevar a cabo un experimento de espectroscopía, es necesario excitar la muestra con radiación electromagnética de una determinada energía. Esta radiación presenta también una relación de dispersión, indicada de forma genérica mediante una línea roja en la Figura 4.12. Para que se produzca el acoplamiento fotón-fonón, es necesario que las relaciones de dispersión del fonón y de la radiación electromagnética incidente sean muy próximas. Por este motivo, en espectroscopía Raman únicamente tenemos acceso a vibraciones ópticas próximas a $k = 0$ (punto negro de la Figura 4.12), es decir, vibraciones ópticas en el punto Γ de la primera zona de Brillouin. Asimismo, es necesario tener en cuenta las reglas de selección para determinar la actividad de los diferentes fonones en espectroscopía Raman.

Considerando la estructura cristalográfica del 1T-HfSe₂ descrita en la sección 4.1 de este capítulo, podemos realizar un análisis de la estructura vibracional del sólido a través de las consideraciones de simetría recogidas por la teoría de grupos. En concreto, el 1T-HfSe₂ presenta tres átomos por celda unidad, lo cual genera una estructura vibracional con 9 ramas fonónicas. La representación vibracional irreducible es la siguiente:

$$\Gamma_{vib} = 2A_{2u} \oplus 2E_u \oplus A_{1g} \oplus E_g \quad (4.9)$$

Los tres fonones acústicos se reducen como la representación $A_{2u} \oplus E_u$, mientras que el resto de fonones corresponden a las ramas ópticas. La Figura 4.13 muestra una representación esquemática de los movimientos atómicos involucrados en las diferentes vibraciones ópticas del cristal.

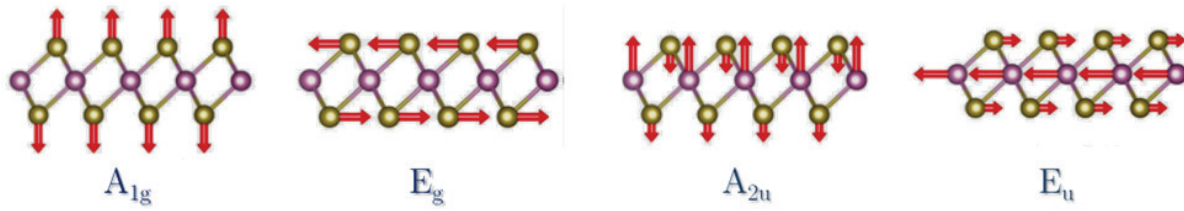


Figura 4.13. Representación esquemática de los movimientos atómicos en el 1T-HfSe₂ correspondientes a sus fonones ópticos.

Como puede apreciarse, los fonones con simetría E conllevan movimientos atómicos dentro del plano ab , mientras que las fonones con simetría A están asociados a vibraciones fuera del plano laminar, donde los se desplazan a lo largo del eje c . Esta consideración será relevante a la hora de analizar qué factores afectan y de qué manera a los diferentes fonones. Del mismo modo, es posible advertir que los fonones con paridad *gerade* (g ;

modos A_{1g} y E_g) no provocan cambios en el momento dipolar del cristal, mientras que las vibraciones con paridad *ungerade* (A_{2u} y E_u) sí lo hacen. Consecuentemente, la actividad en espectroscopía Raman e infrarroja puede deducirse a través de esta premisa, siendo los fonones con representación irreducible A_{1g} y E_g activos en Raman, mientras que las vibraciones A_{2u} y E_u lo son en espectroscopía IR.

Una vez se ha llevado a cabo el análisis de las vibraciones mediante teoría de grupos, abordaremos el estudio de la curva de dispersión de fonones del 1T-HfSe₂. Para ello, hemos obtenido computacionalmente la relación de dispersión de fonones a lo largo de los distintos puntos de la primera zona de Brillouin, tal y como se muestra en la Figura 4.14. Dicha relación de dispersión se ha calculado con un nivel de teoría PBE.

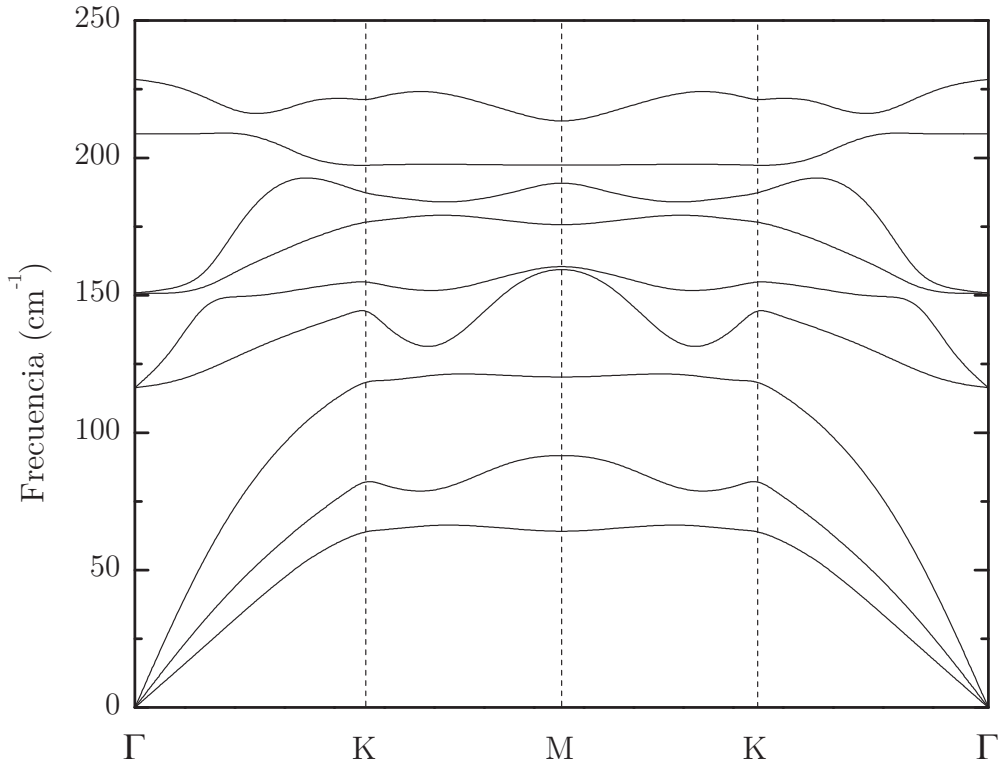


Figura 4.14. Curvas de dispersión de fonones del 1T-HfSe₂ calculadas con el funcional PBE.

Una primera inspección de la curva mostrada en la Figura 4.14 permite reconocer los tres fonones acústicos en la región de bajas frecuencias, cuyas energías decaen a su vez hasta cero en el punto Γ de la primera zona de Brillouin. Por encima de 100 cm⁻¹ se observan las ramas correspondientes a los fonones ópticos, con frecuencias en Γ centradas en torno a 116, 151, 208 y 229 cm⁻¹. Por un lado, las dos ramas doblemente degeneradas (116 y 151 cm⁻¹) corresponden a los fonones E_u y E_g , respectivamente. Las otras dos ramas,

con degeneración sencilla (208 y 229 cm^{-1}), están asociadas a los modos A_{1g} y A_{2u} , respectivamente.

4.3.2. Espectro Raman del 1T-HfSe₂ en condiciones ambiente

Para realizar la asignación de las curvas de dispersión se ha tenido en cuenta la escasa información disponible en la bibliografía. El estudio realizado por Lucovsky y colaboradores permitió determinar experimentalmente la frecuencia de los modos ópticos activos en IR a través de medidas de reflectancia [2]. Posteriormente, los trabajos de espectroscopía Raman llevados a cabo por Cingolani [16] y Katkanant [17] permitieron, junto con los datos experimentales aportados por Lucovsky, establecer una asignación de los fonones de primer orden. A pesar de ello, la descriptiva vibracional del 1T-HfSe₂ es bastante pobre y, desde entonces, ningún trabajo posterior ha acometido un estudio en detalle de las vibraciones en este sólido, limitándose en la mayor parte de los casos a identificar las bandas A_{1g} y E_g características del espectro Raman como señales de identidad del material para validar su estructura o composición.

La problemática sobre la escasez de conocimientos tanto teóricos como experimentales sobre la estructura vibracional del 1T-HfSe₂ se agrava, además, si tenemos en cuenta que existen algunas evidencias que dejan entrever la dificultad que entraña este sistema en particular. En primer lugar, y tal y como se aprecia en la curva de dispersión de fonones de la Figura 4.14, todas las vibraciones del sólido se encuentran confinadas en la región de bajas frecuencias y en un intervalo bastante reducido, de unos 200 cm^{-1} . Este hecho, consecuencia de la elevada masa de los átomos que forman los enlaces de la estructura, sin duda contribuye a aumentar la complejidad sobre el estudio vibracional de este sistema, tal y como se discutirá más adelante en esta sección. Por otra parte, dada la estructura electrónica del HfSe₂, existen motivos razonables para pensar que los experimentos de espectroscopía Raman pueden estar afectados por fenómenos de resonancia electrónica. Estos efectos de resonancia, observados y estudiados ampliamente en otros TMDs, fueron mencionados muy someramente en los estudios previos de espectroscopía Raman en el HfSe₂ [16, 17], pero apenas han sido analizados hasta la fecha.

Una vez introducida la estructura de fonones del 1T-HfSe₂, abordaremos a continuación un análisis en profundidad de su espectro Raman. La Figura 4.15 muestra el espectro Raman del 1T-HfSe₂ registrado con una longitud de onda de excitación de 785 nm .

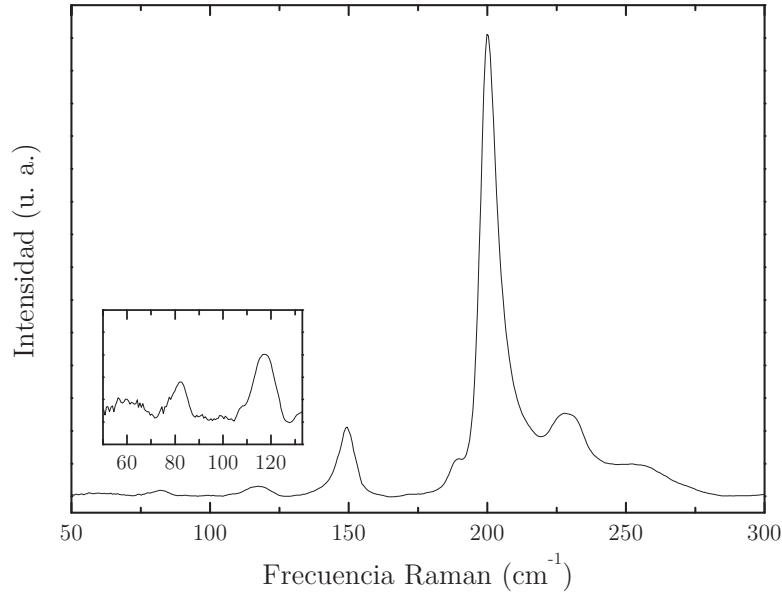


Figura 4.15. Espectro Raman del 1T-HfSe₂, adquirido en condiciones ambiente con una excitación de 785 nm. Se muestra también una ampliación de la zona espectral entre 50 y 130 cm⁻¹.

Las dos contribuciones principales del espectro son las bandas centradas en torno a 150 y 200 cm⁻¹, y corresponden a los fonones E_g y A_{1g} , respectivamente [16]. Sin embargo, es posible apreciar otras contribuciones presentes en el espectro Raman. Algunas de las bandas adicionales son bastante anchas, lo cual complica el análisis del espectro, pues hay que contemplar la posibilidad de que algunas de estas bandas estén a su vez formadas por la suma de varias contribuciones. Además, tal y como se comentaba anteriormente, todas las bandas aparecen en un reducido intervalo espectral de apenas 200 cm⁻¹, lo cual indica que la probabilidad de solapamiento espectral entre contribuciones es alta, especialmente al considerar la presencia de fonones de segundo orden (sobretonos o bandas de combinación). Por estos motivos, y con el fin de identificar todas las contribuciones presentes en el espectro, se ha realizado un análisis por segunda derivada, siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo 3 de esta Tesis.

La Figura 4.16 muestra la segunda derivada del espectro Raman del 1T-HfSe₂, junto con el espectro original, para facilitar la localización e identificación de todas las posibles contribuciones. En este caso, la segunda derivada es capaz de resolver perfectamente algunas bandas de poca intensidad, como por ejemplo la contribución localizada en torno a 188 cm⁻¹, muy cercana al fonón A_{1g} . La banda centrada a 229 cm⁻¹ puede descomponerse en dos contribuciones de baja intensidad muy próximas en frecuencia, centradas aproximadamente en torno a 224 y 232 cm⁻¹.

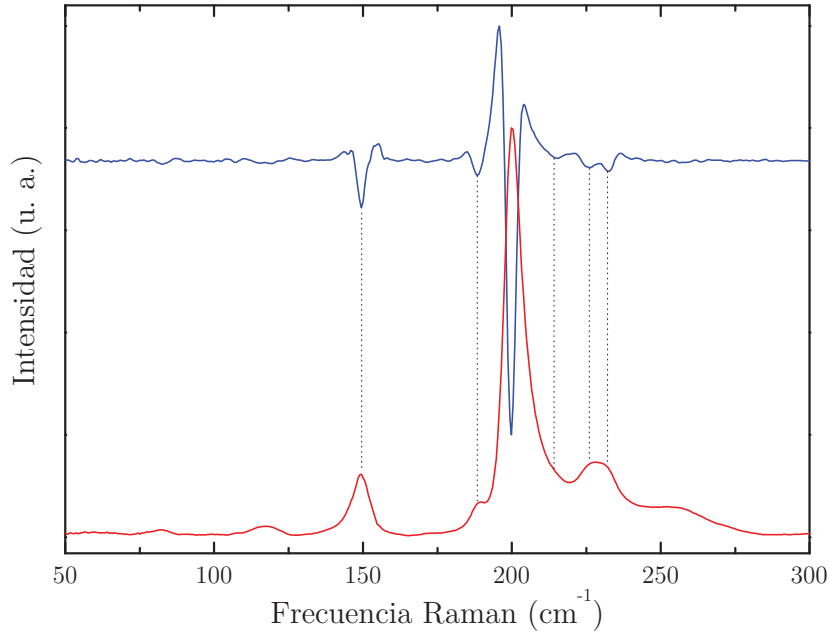


Figura 4.16. Espectro Raman del 1T-HfSe₂ (rojo) y segunda derivada (azul). Mediante líneas punteadas se indican las diferentes contribuciones espectrales resueltas por la segunda derivada.

No obstante, ni siquiera el uso de la segunda derivada permite en este caso resolver por completo todas las contribuciones existentes en el espectro Raman del 1T-HfSe₂. La función segunda derivada es sensible a los cambios de pendiente de la función original, por lo que no resulta de gran utilidad en bandas de gran anchura, donde el cambio de intensidad es muy gradual. Es por ejemplo el caso de las bandas centradas en 82, 116 y 253 cm⁻¹. Las dos primeras se aprecian fácilmente en la ampliación mostrada en la Figura 4.15, y la banda de mayor frecuencia se observa a simple vista. Por otra parte, la asimetría de la banda A_{1g} , visible en el espectro original y en la segunda derivada, pone de manifiesto la existencia de varias contribuciones solapadas espectralmente y que no pueden ser resueltas por completo.

Teniendo en cuenta las contribuciones determinadas mediante la segunda derivada, así como las bandas claramente presentes en el espectro, hemos realizado un ajuste de perfil. Para ello, se han mantenido constantes las frecuencias experimentales correspondientes a los mínimos de la función segunda derivada, permitiendo ajustar las anchuras y áreas de todas las bandas. Asimismo, para resolver la asimetría de la banda A_{1g} se han introducido las contribuciones espectrales necesarias para ajustar el perfil correctamente. La Figura 4.17 contiene el ajuste de perfil realizado, en el cual se muestra la deconvolución del espectro en las contribuciones lorentzianas correspondientes.

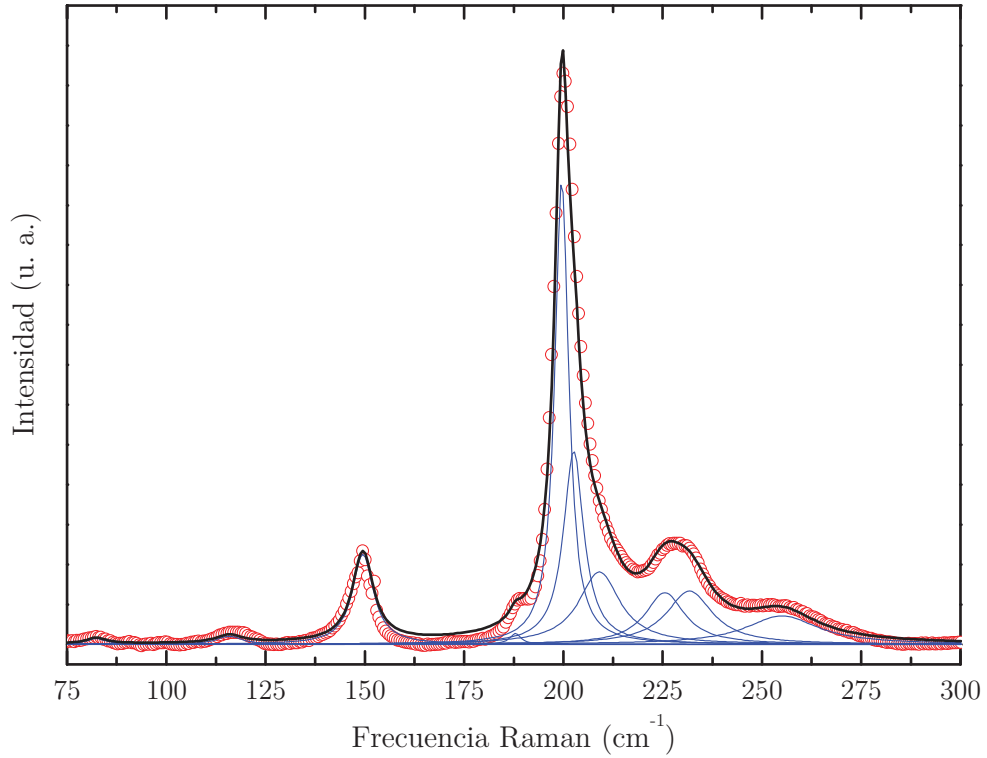


Figura 4.17. Espectro Raman experimental (puntos rojos) del 1T-HfSe₂ y ajuste de perfil mediante contribuciones lorentzianas (líneas azules). La línea negra representa la suma teórica de las contribuciones lorentzianas.

A la vista de la deconvolución mostrada en la Figura 4.17, puede apreciarse que la complejidad del espectro Raman del 1T-HfSe₂ es considerable y mayor de lo esperado inicialmente. Tal y como el análisis por segunda derivada parecía indicar, la banda centrada a 229 cm⁻¹ se ajusta adecuadamente a dos contribuciones. Del mismo modo, el perfil asimétrico asociado a la vibración A_{1g} está constituido en realidad por tres bandas diferentes. La Tabla 4.9 resume las frecuencias de todas las bandas detectadas en el espectro Raman. Para la asignación de las bandas, hemos tomado como punto de partida la asignación previa disponible en el trabajo de Cingolani [16]. También se muestran en la Tabla 4.9 las frecuencias teóricas de la relación de fonones en el punto Γ según nuestro cálculo PBE.

Una primera observación que sorprende a la vista de los resultados obtenidos es el elevado número de fonones observados en el espectro Raman. En una situación ideal, únicamente deberían ser observables las dos vibraciones con simetría A_{1g} y E_g , mientras que en este caso es posible detectar también los fonones con simetría A_{2u} y E_u , activos tan solo en espectroscopía IR según las reglas de selección.

Tabla 4.9. Resumen de las frecuencias de vibración de los fonones observados en el espectro Raman del 1T-HfSe₂. Se incluye también la identificación y asignación de simetrías, así como las frecuencias calculadas (PBE) en esta Tesis y las frecuencias experimentales tomadas de la ref. [16].

Frecuencia (cm ⁻¹)			Asignación
Experimental ($\lambda = 785$ nm)	Teórica PBE	Ref [16]	
82	116	96	E_u (TO)
116		120	A_{2u} (TO)
147	151	145	E_g
186	229	170	A_{2u} (LO)
199	208	198	A_{1g}
202			A_{2u} (TO) + E_u (TO)
209		210	E_u (LO)
225			2LA
229		238	$2 \cdot A_{2u}$ (TO)
253		264	A_{2u} (LO) + E_u (TO)

El hecho de que algunos fonones no activos en espectroscopía Raman sean visibles en nuestro espectro indica que existe una violación de las reglas de selección en las condiciones en las que el espectro ha sido registrado. Aunque el incumplimiento de las reglas de selección puede tener diferentes orígenes, la explicación más lógica hace referencia al fenómeno de la resonancia electrónica, observado también en otros TMDs. El análisis en detalle de este efecto se reserva para una sección posterior en este capítulo.

Otra particularidad que puede apreciarse en la Tabla 4.9 se refiere al desdoblamiento que sufren los fonones A_{2u} y E_u , mostrando en cada caso un fonón óptico transversal (TO) y óptico longitudinal (LO). Este hecho se conoce como desdoblamiento LO-TO (*splitting* LO-TO), y ocurre únicamente en materiales con una cierta polaridad. Consideremos todos aquellos fonones que provocan cambios en la distribución de densidad de carga del sólido como consecuencia del desplazamiento atómico, es decir, vibraciones que implican variaciones del momento dipolar (conviene recordar que en nuestro caso concreto, estos fonones son precisamente los activos en IR, con simetrías A_{2u} y E_u). Evidentemente, dichos cambios en la polarización del material son diferentes para las vibraciones transversales y longitudinales, presentando por tanto distinta interacción con el campo eléctrico de la radiación electromagnética. Como consecuencia, cuando el vector de ondas es muy cercano a cero (en las proximidades del punto Γ), se rompe la degeneración entre los fonones TO y LO, dando lugar al *splitting* LO-TO correspondiente.

Como puede verse en la Tabla 4.9, el desdoblamiento LO-TO es muy significativo, encontrando una diferencia de frecuencia de 60 cm⁻¹ entre los fonones A_{2u} (TO) y A_{2u} (LO), y de 127 cm⁻¹ para el caso de los fonones E_u (TO) y E_u (LO).

A través del fuerte desdoblamiento LO-TO en el 1T-HfSe₂ podemos deducir el marcado carácter iónico del cristal al compararlo con otros TMDs. Por ejemplo, en el caso del MoS₂, donde la contribución covalente del enlace es bastante superior, encontramos que el desdoblamiento LO-TO es menor del 1% [18].

Volviendo nuevamente a la discusión sobre los resultados mostrados en la Tabla 4.9, es interesante destacar que se observan también en el espectro Raman al menos dos fonones de segundo orden. Por un lado, el primer sobretono del fonón A_{2u} (TO). Esta vibración, al ser un sobretono del fonón de primer orden correspondiente y presentar por tanto simetría A_{1g} , es activa en Raman. Del mismo modo, la otra contribución de segundo orden corresponde a una banda de combinación suma de los modos A_{2u} (LO) y E_u (TO), cuya representación irreducible final es E_g , también activa en espectroscopía en Raman.

4.3.3. Efecto de la temperatura en el espectro Raman del 1T-HfSe₂

Siguiendo el mismo planteamiento desarrollado con la estructura cristalográfica en la sección 4.1., una vez descritos los aspectos relacionados con las vibraciones en el 1T-HfSe₂ en condiciones ambiente, podemos proceder a evaluar el efecto de la temperatura. En este caso, el estudio de las vibraciones a baja temperatura tiene un doble objetivo. Evidentemente, un primer objetivo consiste en analizar el propio efecto de la temperatura en la dinámica de la red cristalina, evaluando los posibles cambios en la estructura de fonones del sólido (alteraciones en las frecuencias, anchuras y áreas de los fonones en el espectro Raman). Además de esto, al reducir la temperatura, la anchura de las bandas del espectro Raman disminuye, lo cual facilita la resolución e identificación de las contribuciones presentes en el mismo. Aprovechando esta circunstancia, emplearemos adicionalmente los experimentos de espectroscopía Raman a baja temperatura para revisar o completar el análisis espectral llevado a cabo en la sección anterior.

En la Figura 4.18 se muestran los espectros Raman del 1T-HfSe₂ adquiridos con una longitud de onda de excitación de 785 nm a varias temperaturas. Una primera observación permite concluir que no hay cambios significativos en los espectros entre 100 y 300 K. Al igual que los experimentos de XRD en función de la temperatura, los

espectros Raman confirman también la estabilidad de la muestra en el intervalo de temperaturas estudiado, descartando la existencia de una transición de fase o un cambio de la simetría local del cristal.

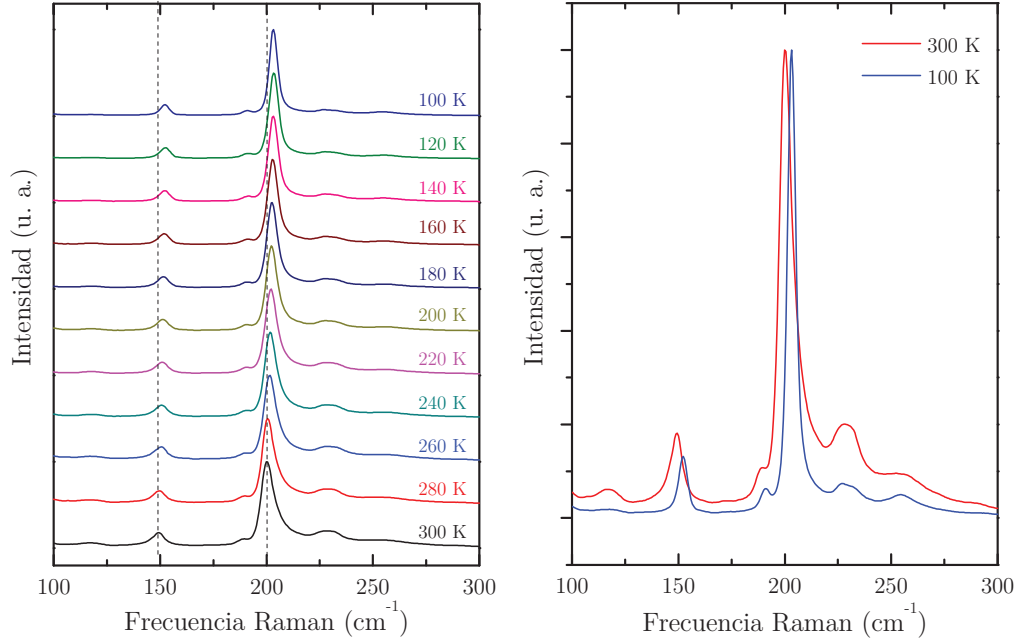


Figura 4.18. a) Espectros Raman del 1T-HfSe₂ registrados a diferentes temperaturas. Las líneas punteadas representan las frecuencias de los fonones A_{1g} y E_g a 300 K. b) Comparación de espectros Raman a 100 y 300 K.

A la vista de la comparación de espectros a 300 K y 100 K mostrada en la Figura 4.18(b), se aprecia que el fonón A_{2u} (LO) centrado a 186 cm^{-1} se resuelve completamente a baja temperatura. También resulta significativo el caso de la banda asimétrica centrada en torno a 229 cm^{-1} , la cual parecía estar formada a temperatura ambiente por una contribución doble. Al disminuir la temperatura, esta sospecha se confirma claramente, pudiendo apreciar con facilidad las dos contribuciones que forman el perfil asimétrico de la banda. Por último, el perfil de la banda de 200 cm^{-1} formada por la suma de 3 contribuciones también ha cambiado apreciablemente, siendo bastante más simétrico a baja temperatura. Esto es debido, al igual que en los casos anteriores, a la reducción de la anchura de los fonones que conforman dicha banda.

Para comprobar con mayor detalle las evidencias comentadas hasta el momento, hemos realizado el pertinente análisis por segunda derivada, y el posterior ajuste de perfil manteniendo fijas las frecuencias del centro de las bandas localizadas. Las Figuras 4.19 y 4.20 muestran la segunda derivada y el ajuste de perfil del espectro Raman a 100 K.

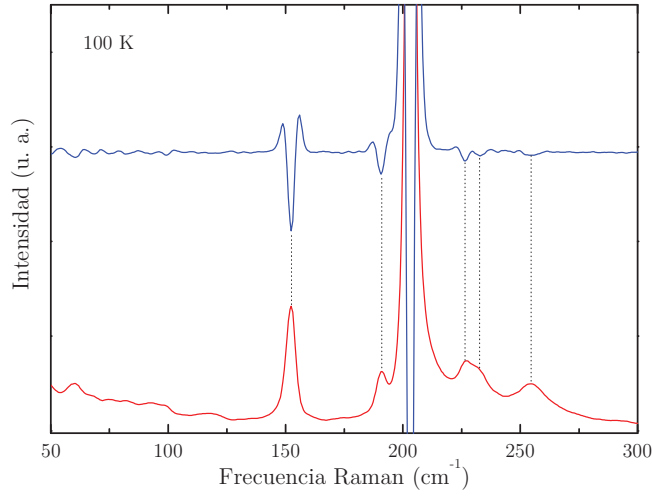


Figura 4.19. Espectro Raman del 1T-HfSe₂ adquirido a 100 K (rojo) y segunda derivada (azul). Mediante líneas punteadas se indican las diferentes contribuciones espectrales resueltas por la segunda derivada.

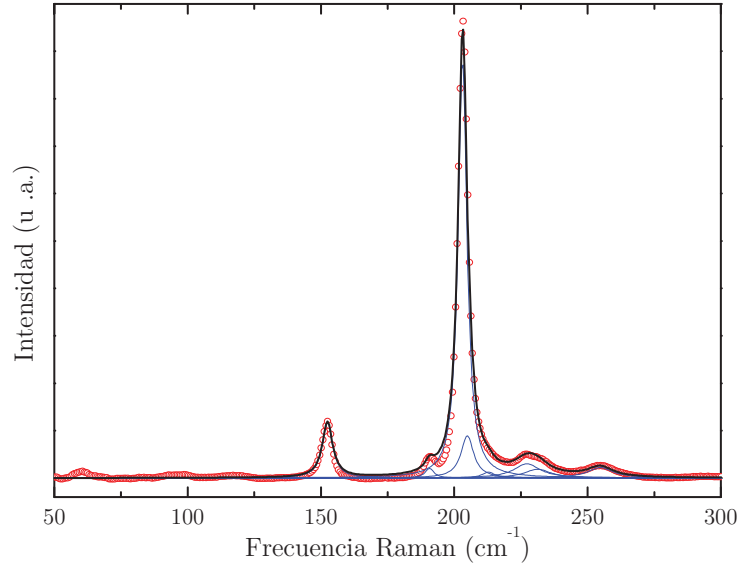


Figura 4.20. Espectro Raman experimental (puntos rojos) del 1T-HfSe₂ y ajuste de perfil mediante contribuciones lorentzianas (líneas azules). La línea negra representa la suma teórica de las contribuciones lorentzianas.

El efecto de la temperatura en el espectro Raman se aprecia a través de dos características principales. Por una parte, el desplazamiento de las bandas hacia mayor frecuencia, y, por otro lado, el cambio de perfil o forma de línea de las bandas, observable como una disminución en la anchura de las mismas al reducir la temperatura. De forma general, la evolución de la frecuencia de un fonón en función de la temperatura, ω_i , puede escribirse según la siguiente expresión:

$$\omega(T) = \omega_0 + \Delta\omega_E(T) + \Delta\omega_A(T) \quad (4.9)$$

donde ω_0 representa la frecuencia del fonón a una temperatura de 0 K y los dos sumandos subsiguientes describen las contribuciones principales que dan lugar a las variaciones de frecuencia de un fonón con la temperatura.

Por un lado, el término $\Delta\omega_E(T)$ está asociado a la expansión térmica del cristal. Esta contribución, conocida como contribución intrínseca o cuasi-armónica, sencillamente da cuenta de las variaciones de frecuencia de los fonones en función del cambio de volumen que sufre el sólido al modificar la temperatura. Para calcular esta contribución, es necesario conocer los coeficientes de expansión térmica del sólido, así como la dependencia que existe entre las frecuencias de cada fonón y el volumen del cristal. Esta última relación viene definida por los parámetros modales de Grüneisen [19]. Para un determinado fonón de frecuencia ω_i , el parámetro modal de Grüneisen se define como:

$$\gamma_i = \left(\frac{\partial \ln \omega_i}{\partial \ln V} \right)_T = - \frac{V}{\omega_i} \left(\frac{\partial \omega_i}{\partial V} \right)_T \quad (4.10)$$

Por tanto, conociendo los coeficientes de expansión térmica y los parámetros modales de Grüneisen, la contribución intrínseca del sólido puede determinarse según la siguiente expresión [20]:

$$\Delta\omega_E(T) = \omega_0 \exp \left(-n\gamma \int_0^T \alpha \, dT \right) - \omega_0 \quad (4.11)$$

Por otra parte, el término $\Delta\omega_A(T)$, conocido como contribución extrínseca, está relacionado con los términos anarmónicos del potencial vibracional, consecuencia de las alteraciones en la ocupación o distribución poblacional en dicho potencial para una posición de equilibrio fija. El término de anarmonicidad representa la contribución total debida a los procesos de decaimiento de tres o cuatro fonones. Según estos mecanismos, un fonón óptico de frecuencia Ω decae en dos o tres fonones acústicos con vectores de onda opuestos ω ($\pm k$) en los cuales se conserva la energía total ($\Omega = 2\omega$ o 3ω). La Figura 4.21 ilustra de forma esquemática un proceso de decaimiento de tres fonones, a través del cual un fonón óptico decae a su vez en dos fonones acústicos.

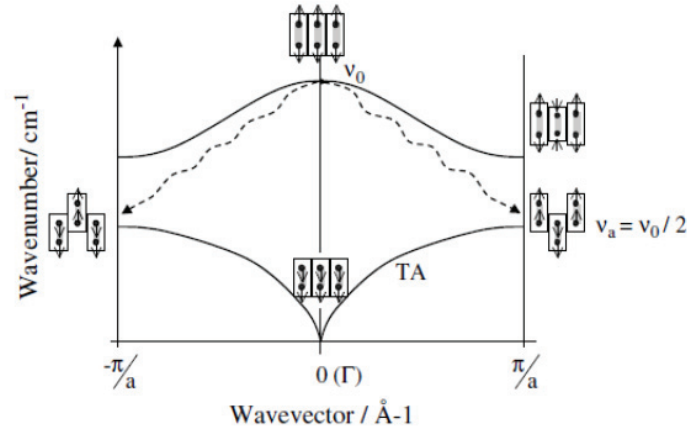


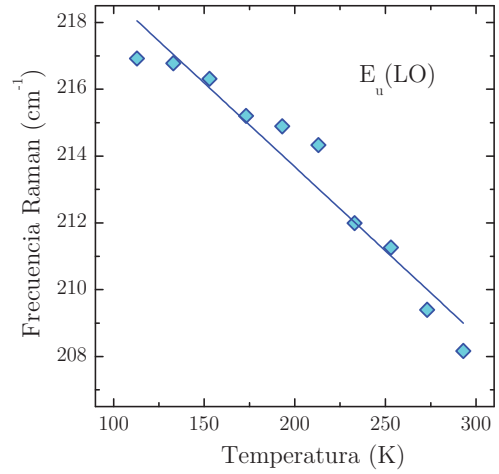
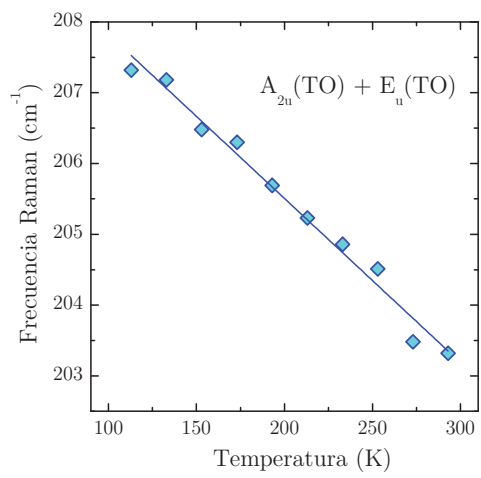
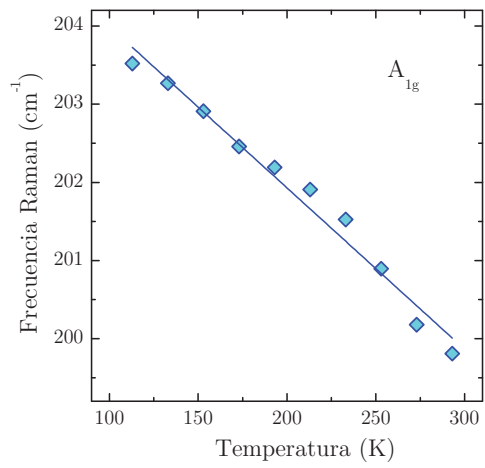
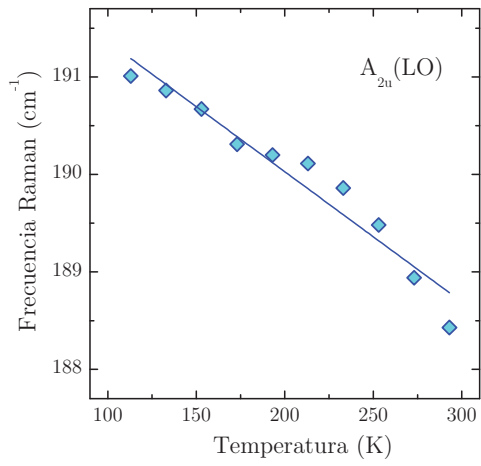
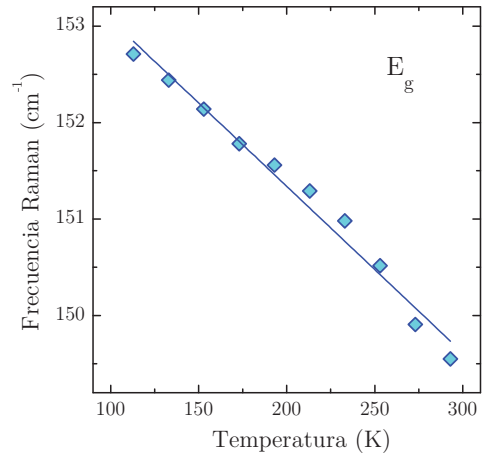
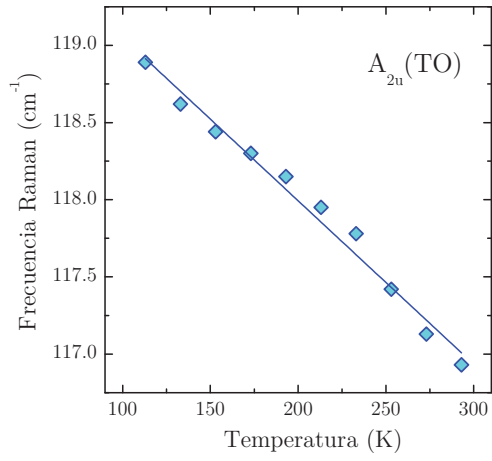
Figura 4.21. Esquema representativo de un proceso de decaimiento de tres fonones.

El tratamiento de la contribución extrínseca está sujeto a una gran controversia, y son muchos los trabajos disponibles en la literatura que abordan este tema. Una de las descriptivas más aceptadas está basada en los estudios de Cowley y Klemens, dentro del marco de las teorías sobre interacción de fonones. Partiendo de esta base, el trabajo teórico desarrollado por Balkanski permitió proponer un formalismo para hacer una descriptiva de $\omega(T)$ incluyendo todas las contribuciones a la anarmonicidad derivadas de los procesos de decaimiento de un fonón óptico en dos o más fonones acústicos. Este modelo ya ha sido empleado previamente en muchos estudios con sólidos de diferente tipología, incluyendo también estudios de Raman en función de la temperatura con otros TMDs. La ecuación 4.12 muestra la expresión general del modelo de Balkanski, que en definitiva consiste en un desarrollo en serie de Taylor de términos de Boltzman:

$$\omega(T) = \omega'_0 + A \left[1 + \frac{2}{e^x} \right] + B \left[1 + \frac{3}{e^y - 1} + \frac{3}{(e^y - 1)^2} \right] \quad (4.12)$$

siendo $x = \frac{\hbar\omega'_0}{k_B T}$ e $y = \frac{\hbar\omega'_0}{3k_B T}$. Los parámetros A y B son los coeficientes térmicos de primer y segundo orden, asociados a su vez a los términos cúbico y cuártico del potencial anarmónico.

Las frecuencias experimentales en función de la temperatura determinadas mediante segunda derivada se muestran en la Figura 4.22.



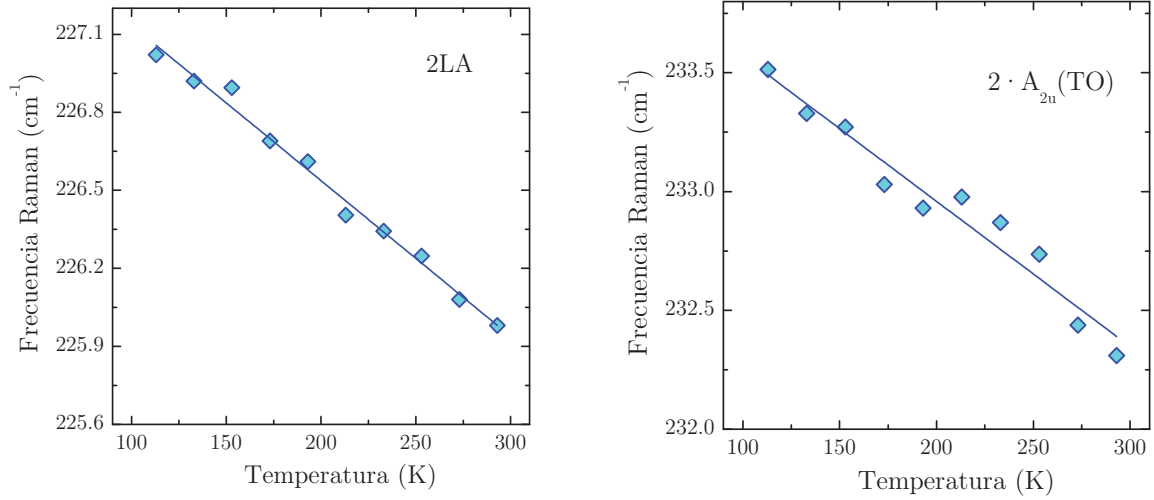


Figura 4.22. Evolución con la temperatura de las frecuencias de los fonones observados en Raman. Los puntos representan los valores experimentales determinados mediante segunda derivada. Las líneas sólidas corresponden a un ajuste lineal de los datos experimentales.

Tal y como se aprecia, todos los fonones experimentan un aumento en su frecuencia de vibración al disminuir la temperatura. A partir de los datos representados en la Figura 4.22, un análisis completo de la evolución de las frecuencias requiere desacoplar los efectos intrínsecos (expansión térmica) y anarmónicos, siguiendo el tratamiento formal expuesto anteriormente. Sin embargo, para cuantificar la contribución intrínseca, sería necesario en este punto conocer los parámetros modales de Grüneisen, para lo cual deberíamos disponer de un conjunto de datos que relacione la variación isoterma de frecuencia de cada fonón con el volumen del cristal. Este tipo de resultados son accesibles mediante experimentos de alta presión, que presentaremos en capítulo 7 de esta Tesis. Por ello, reservamos para más adelante el tratamiento completo de las frecuencias en función de la temperatura, con el fin de llevar un ajuste de los datos basado en un formalismo lo más riguroso posible.

A pesar de ello, el ajuste de los datos experimentales de frecuencia frente a temperatura empleando una función lineal es una aproximación muy extendida en la literatura. En esos casos, se emplea la siguiente expresión, conocida también como modelo lineal de Grüneisen:

$$\omega(T) = \omega_0 + \chi \cdot T \quad (4.13)$$

donde $\omega(T)$ representa la dependencia de la frecuencia con la temperatura, ω_0 es la frecuencia armónica de vibración del fonón a 0 K y χ es el coeficiente térmico de primer orden. En este modelo lineal, el coeficiente de primer orden combina los efectos de expansión térmica y anarmonicidad. Sin embargo, el modelo lineal es únicamente válido

cuando se cumple la condición $T \gg \frac{\hbar\omega_0}{2k_B}$, siendo \hbar la constante de Planck cruzada y k_B la constante de Boltzmann. A temperatura bajas, la evolución de $\omega(T)$ puede sufrir desviaciones de la linealidad, en cuyo caso, la ecuación 4.13 no sería válida. A pesar del uso extendido que se hace en la literatura de este tipo de análisis simplificados, así como tratamientos similares empleando polinomios de mayor orden, es importante recordar que el significado físico de estos modelos es muy limitado. En nuestro caso, emplearemos este tratamiento únicamente con fines descriptivos, para obtener una estimación numérica preliminar del parámetro ω_0 y el coeficiente térmico de primer orden, sin entrar a valorar el significado físico de dichos parámetros de ajuste.

En la Figura 4.22 se muestra mediante una línea continua el ajuste lineal según la ecuación 4.13. Los ajustes realizados permiten apreciar una tendencia próxima a la linealidad, pero con una cierta desviación. Probablemente, para observar una desviación más notable sería necesario alcanzar temperaturas inferiores, donde la condición $T \gg \frac{\hbar\omega_0}{2k_B}$ está lejos de ser válida. La Tabla 4.10 resume los parámetros de ajuste ω_0 y χ obtenidos para cada uno de los fonones estudiados.

Tabla 4.10. Resumen de los parámetros de ajuste de las frecuencias de vibración en función de la temperatura.

Fonón	ω_0 (cm ⁻¹)	χ (cm ⁻¹ K ⁻¹)
A_{2u} (TO)	120.11 ± 0.09	-0.0106 ± 0.0004
E_g	154.8 ± 0.2	-0.0173 ± 0.0008
A_{2u} (LO)	192.7 ± 0.2	-0.013 ± 0.001
A_{1g}	206.1 ± 0.1	-0.021 ± 0.001
A_{2u} (TO) + E_u (TO)	210.1 ± 0.2	-0.023 ± 0.001
E_u (LO)	223.7 ± 0.9	-0.050 ± 0.004
2LA	227.7 ± 0.3	-0.0060 ± 0.0009
$2A_{2u}$ (TO)	234.2 ± 0.1	-0.0061 ± 0.0005

Los resultados obtenidos están dentro de los valores observados en estudios similares con otros TMDs. Al comparar los fonones más característicos de este sistema, los modos A_{1g} y E_g , observamos que la vibración fuera del plano (A_{1g}) se ve afectada en mayor medida que la vibración en el plano (E_g). Este hecho está relacionado con la anisotropía del cristal y su mayor sensibilidad de las propiedades relacionadas con la dirección perpendicular al plano de las láminas (eje c).

4.3.4. Fenómenos de resonancia electrónica en el 1T-HfSe₂

Como ya se ha introducido en la sección 4.3.2. de este capítulo, el espectro Raman del 1T-HfSe₂ muestra algunos fonones cuya asignación indica que deberían estar prohibidos por simetría. De forma análoga a lo que ocurre en otros TMDs, Cingolani y Katkanant ya propusieron que el espectro Raman del 1T-HfSe₂ podría estar afectado por condiciones de resonancia electrónica [16,17], aunque no profundizaron más en esta observación. Se habla de condiciones de resonancia en espectroscopía Raman cuando la energía de la radiación excitatriz empleada es muy próxima o coincide con la diferencia de energía entre dos estados electrónicos del sistema. En dichas circunstancias, existe un acoplamiento entre la transición electrónica y el propio tránsito vibracional. Este acoplamiento provoca un aumento significativo en la intensidad relativa de algunas bandas que inicialmente no deberían ser activas en el espectro Raman, como es por ejemplo el caso de los modos A_{2u} y E_u en nuestro caso.

Una estrategia habitual para evaluar las posibles condiciones de resonancia electrónica en un espectro Raman consiste en utilizar diferentes longitudes de onda de excitación. En nuestro caso, hemos adquirido el espectro Raman del 1T-HfSe₂ en condiciones ambiente, empleando varias líneas de excitación: 457, 532, 633 y 785 nm. Adicionalmente, hemos incluido con fines comparativos los espectros Raman de la referencia [17], adquiridos con líneas de excitación de 488, 514 y 589 nm.

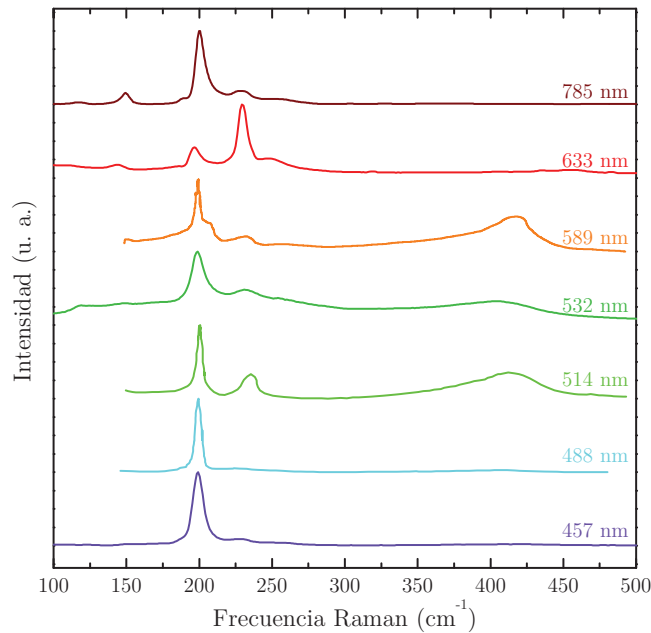


Figura 4.23. Espectros Raman del 1T-HfSe₂ adquiridos en condiciones ambiente con diferentes líneas de excitación.

La Figura 4.23 muestra una representación conjunta de los espectros adquiridos con las diferentes excitaciones. El uso de diferentes líneas de excitación tiene efectos notables en el espectro Raman del 1T-HfSe₂, lo cual confirma la existencia de condiciones de resonancia para algunas longitudes de onda de excitación. El efecto de la resonancia en las bandas del espectro es no dispersivo, es decir, las frecuencias Raman permanecen inalteradas al cambiar la línea de excitación. Únicamente, se observan cambios significativos en las intensidades relativas de algunas contribuciones espectrales.

Los espectros adquiridos con las excitaciones de 457 nm (2.71 eV) y 488 nm (2.54 eV) muestran básicamente la banda A_{1g} como contribución principal. Al emplear excitaciones de menor energía (514 nm, 2.41 eV; 532 nm, 2.33 eV; 589 nm, 2.10 eV), empiezan a ser visibles muchas otras contribuciones, ya identificadas en las secciones anteriores. Además, es muy significativa la aparición de una banda muy ancha centrada en torno a 420 cm⁻¹. La frecuencia y anchura de esta banda nos permite afirmar que tiene su origen en un fenómeno de dos fonones. Dicha contribución ha sido identificada como el primer sobretono del fonón E_u (LO). El efecto más característico sobre el espectro Raman del 1T-HfSe₂ está causado por la excitación de 633 nm (1.96 eV), provocando un aumento drástico en la intensidad de la banda E_u (LO), lo cual termina manifestándose como una inversión de las intensidades relativas entre las bandas A_{1g} y E_u (LO). Por último, el espectro adquirido con la excitación de 785 nm (1.60 eV) mantiene (aunque con menor intensidad) todas las contribuciones espectrales que aparecían con excitaciones más energéticas, a excepción del fonón de segundo orden $2E_u$ (LO). En resumen, el espectro adquirido con las excitaciones más energéticas (2.71 y 2.54 eV) parece estar fuera de las condiciones de resonancia. Algo parecido ocurre con la excitación de menor energía (1.60 eV), en la cual las bandas predominantes corresponden únicamente a los fonones A_{1g} y E_g , y las demás contribuciones aparecen, pero con una intensidad muy reducida. Por el contrario, las excitaciones de 2.41, 2.33, 2.10 y 1.96 eV presentan evidencias claras de resonancia en el espectro Raman.

Para interpretar las características observadas en función de las diferentes líneas de excitación, recurriremos a la estructura de bandas calculada, que nos permitirá entender el origen de las resonancias electrónicas. En la Figura 4.24 se muestra el diagrama de bandas calculado (similar al mostrado en la sección 4.2.).

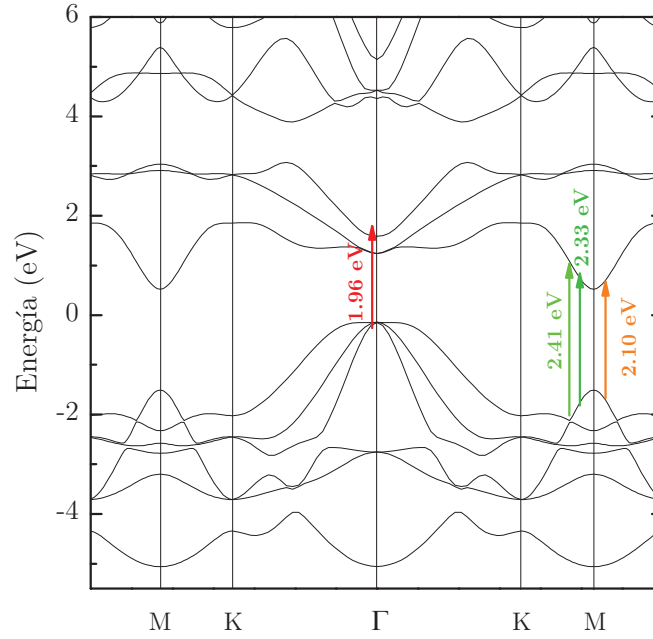


Figura 4.24. Diagrama de bandas del 1T-HfSe₂ calculado con un potencial opt88-vdW. Se indican las condiciones de resonancia electrónica con las diferentes líneas de excitación Raman mediante flechas.

Es necesario destacar que el efecto provocado en el espectro Raman por las tres excitaciones de mayor energía (2.41, 2.33 y 2.10 eV) es muy diferente de lo que ocurre con la excitación de 1.96 eV. Este hecho sugiere que el fenómeno de la resonancia electrónica puede tener un origen diferente en cada caso, afectando a fonones con simetrías distintas.

En la Figura 4.24 hemos indicado mediante flechas las líneas de excitación para las que se han observado condiciones de resonancia electrónica. Atendiendo a los valores de energía de las mismas, y analizando la simetría y energía de las bandas calculadas, hemos propuesto que las transiciones electrónicas que originan la resonancia se localizan en los puntos Γ y M de la BZ. En concreto, la línea de 1.96 eV satisface las condiciones de resonancia en el punto Γ , entre las bandas Γ_3^- y Γ_1^+ , cuya diferencia teórica de energía es de 1.74 eV, calculada con el potencial opt88-vdW. Del mismo modo, la excitación de 1.60 eV está cerca de las condiciones de resonancia, aunque con una probabilidad mucho menor. Por ese motivo, el espectro Raman muestra de forma algunas contribuciones espectrales que se han intensificado sutilmente por el efecto leve de la resonancia electrónica en Γ . Por otra parte, las excitaciones de 2.41, 2.33 y 2.10 eV se encuentran en resonancia electrónica en torno al punto M , dando lugar a la transición directa $M_1^- \rightarrow M_1^+$, con una energía teórica de 2.20 eV.

4.4. Bibliografía

- [1] D. L. Greenaway & R. Nitsche. “Preparation and optical properties of group IV-VI chalcogenides having the CdI₂ structure”. *J. Phys. Chem. Solids* 26, **1965**, 1445-1458.
- [2] G. Lucovsky, R. M. White, J. A. Benda & J. F. Revelli. “Infrared-reflectance spectra of layered group-IV and group-VI transition metal dichalcogenides”. *Phys. Rev. B* 7, **1973**, 3859-3870.
- [3] N. Bandaru, R. S. Kumar, D. Sneed, O. Tschauner, J. Baker, D. Antonio, S. N. Luo, T. Hartmann, Y. Zhao & R. Venkat. “Effect of pressure and temperature on structural stability of MoS₂”. *J. Phys. Chem. C* 118, **2014**, 3230-3235.
- [4] R. Murray & B. Evans. “The thermal expansion of 2H-MoS₂ and 2H-WSe₂ between 10 and 320 K”. *J. Appl. Cryst.* 12, **1979**, 312-315.
- [5] R. B Murray, R. A. Bromleyp & A. D. Yoffe. “The band structures of some transition metal dichalcogenides: II. Group IVA: octahedral coordination”. *J. Phys C: Solid State Phys.* 5, **1972**, 746-758.
- [6] D. W. Bullett. “Electronic band structure and bonding in transition metal layered dichalcogenides by atomic orbital methods”. *J. Phys C: Solid State Phys.* 11, **1978**, 4501-4514.
- [7] G. F. Koster, J. O. Dimmock, R. G. Wheeler & H. Statz. “Properties of the thirty-two point groups”. *MIT Press, Cambridge, MA*, **1963**.
- [8] R. S. Mulliken. “Report on notation for the spectra of polyatomic molecules”. *J. Chem. Phys.* 23, **1955**, 1977-2011.
- [9] J. A. Wilson & A. D. Yoffe. “The transition metal dichalcogenides. Discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties”. *Advances in Physics* 18, **1969**, 193-335.
- [10] A. R. Beal, J. C. Knights & W. Y. Liang- “Transmission spectra of some transition metal dichalcogenides: I. Group IVA: octahedral coordination”. *J. Phys C: Solid State Phys.* 5, **1972**, 3531.
- [11] C. Gaiser, T. Zandt, A. Krapf, R. Serverin, C. Janowitz & R. Manzke. “Band-gap engineering with HfS_xSe_{2-x}”. *Phys. Rev. B* 69, **2004**, 075205.
- [12] R. Yue, A. T. Barton, H. Zhu, A. Azcatl, L. F. Pena, J. Wang, X. Peng, N. Lu, L. Cheng, R. Addou, S. McDonnell, L. Colombo, J. W. P. Hsu, J. Kim, M. J. Kim, R. M.

Wallace & C. L. Hinkle. “HfSe₂ thin films: 2D transition metal dichalcogenides grown by molecular beam epitaxy”. *ACS Nano* 9, **2015**, 474-480.

[13] M. J. Mleczko, C. Zhang, H. R. Lee, H.-H. Kuo, B. Magyari-Köpe, R. G. Moore, Z.-X. Shen, I. R. Fisher, Y. Nishi & E. Pop. “HfSe₂ and ZrSe₂: Two-dimensional semiconductors with native high- κ oxides”. *Sci. Adv.* 3, **2017**, e1700481.

[14] P. Y. Yu & M. Cardona. “Fundamentals of semiconductors. Physics and materials properties”. *Springer* (4th ed.), **2010**, 268-273.

[15] C. Gong, H. Zhang, W. Wang, L. Colombo, R. M. Wallace & K. Cho. “Band alignment of two-dimensional transition metal dichalcogenides: Application in tunnel field effect transistors”. *Appl. Phys. Lett.* 103, **2013**, 053513.

[16] A. Cingolani, M. Lugarà & F. Lèvy. “Resonance Raman scattering in HfSe₂ and HfS₂”. *Physica Scripta* 37, **1988**, 389.

[17] V. Katkanant & R. D. Kirby. “Mixed-crystal lattice dynamics of Hf_xTi_{1-x}Se₂”. *Phys. Rev. B* 40, **1989**, 1152-1158.

[18] T. J. Wieting & J. L. Verbe. “Infrared and Raman studies of long-wavelength optical phonons in hexagonal MoS₂”. *Phys. Rev. B* 3, **1971**, 4286-4292.

[19] E. Grüneisen. “Theorie des festen Zustandes einatomiger Element”. *Ann. Physik.*, **1912**, 12: 257-306.

[20] J. Menéndez & M. Cardona. “Temperature dependence of the first-order Raman scattering by phonons in Si, Ge, and Sn: Anharmonic effects”. *Phys. Rev. B* 29, **1984**, 2051-2059.

Capítulo 5. Estructura cristalográfica del HfSe_2 a alta presión

5.1. Difracción de rayos X a alta presión

Tomando como punto de partida la descriptiva planteada en la primera sección del capítulo anterior, en esta sección presentaremos los resultados obtenidos a través de varios experimentos de XRD realizados a alta presión en diferentes condiciones. Mediante el análisis preliminar de estos datos, hemos identificado algunas características que permiten organizar la presentación de resultados a lo largo de este capítulo de una forma más clara y ordenada.

➤ *Experimentos preliminares en el difractómetro XCalibur*

Como primera toma de contacto, planificamos la realización de varios experimentos de XRD a alta presión en nuestro difractómetro convencional Xcalibur. Este tipo de experimentos son preliminares y aportan una información estructural bastante limitada, dadas las restricciones instrumentales. Sin embargo, esta información es a menudo suficiente para detectar posibles cambios significativos en la estructura cristalográfica, generalmente debidos a transiciones de fase estructurales inducidas por la presión. Por este motivo, estos estudios preliminares son en realidad muy necesarios a la hora de elaborar una posterior propuesta de experimento en grandes instalaciones de radiación sincrotrón que permita profundizar en el estudio del sistema en cuestión.

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, realizamos un primer experimento de difracción de polvo policristalino de 1T- HfSe_2 con una DAC Merrill-Bassett hasta 20 GPa, empleando aceite de silicona como medio transmisor de presión. La Figura 5.1 muestra una imagen del detector CCD bidimensional y el correspondiente difractograma integrado, adquirido en el interior de la DAC a presión ambiente. Como puede apreciarse, en las condiciones instrumentales de trabajo, tan solo son observables las reflexiones (001), (100), (101) y (102) de la muestra. De hecho, la limitada apertura angular de la celda impide recoger señal del interior de la DAC para ángulos 2θ superiores a 20 grados. Del mismo modo, el difractograma contiene varias señales asociadas al *gasket* de acero empleado en el experimento. También son significativos los puntos muy intensos observados a altos ángulos en la imagen bidimensional, que corresponden a las reflexiones de los diamantes de la DAC. Estas señales aparecen en el difractograma integrado en torno a 38 grados.

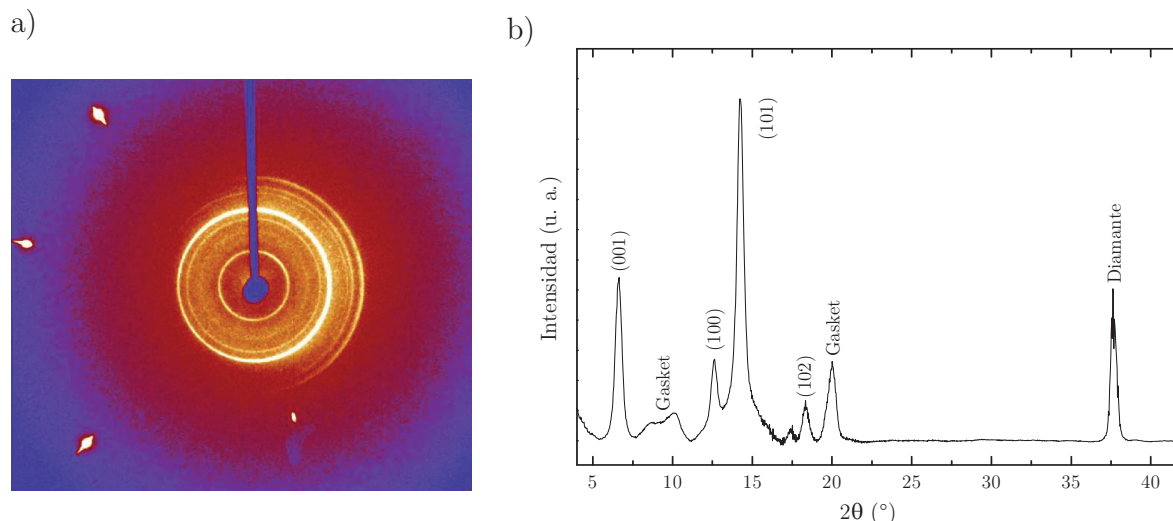


Figura 5.1. a) Imagen bidimensional del detector donde se observa el patrón de anillos de la muestra de 1T-HfSe₂ en la DAC a presión ambiente, adquirido con el difractómetro Xcalibur. b) Difractograma integrado a partir de la imagen bidimensional del detector.

A la vista del difractograma mostrado, y en comparación con los datos de XRD expuestos en las secciones 4.1.1. y 4.1.2. del capítulo anterior, la información estructural que podemos obtener hasta el momento es muy limitada. Es importante señalar que, para determinar experimentalmente los parámetros reticulares del sólido, sería deseable adquirir el mayor número posible de reflexiones en la región de altos ángulos, lo cual resulta imposible con la configuración de este experimento.

La Figura 5.2 muestra una secuencia de todos los difractogramas adquiridos a diferentes presiones durante este experimento. Una primera observación de estos datos permite afirmar que no hay grandes cambios hasta 6 o 7 GPa. A presiones superiores, el ensanchamiento de las reflexiones y el aumento del ruido de fondo dificultan el análisis de los difractogramas. No obstante, el desplazamiento de los máximos de difracción hacia mayores ángulos es visible en todo el intervalo de presiones estudiado. Este fenómeno, típico de los experimentos de alta presión como consecuencia de la compresibilidad del sólido y la reducción de sus parámetros reticulares, será el que posteriormente nos permita abordar un análisis en profundidad para describir la ecuación de estado (EOS) de este material. Para apreciar con mayor facilidad el desplazamiento de las reflexiones hacia mayores ángulos, la Figura 5.3(a,b) muestra una vista más detallada de los difractogramas en las regiones donde se localizan las reflexiones (001), (100) y (101).

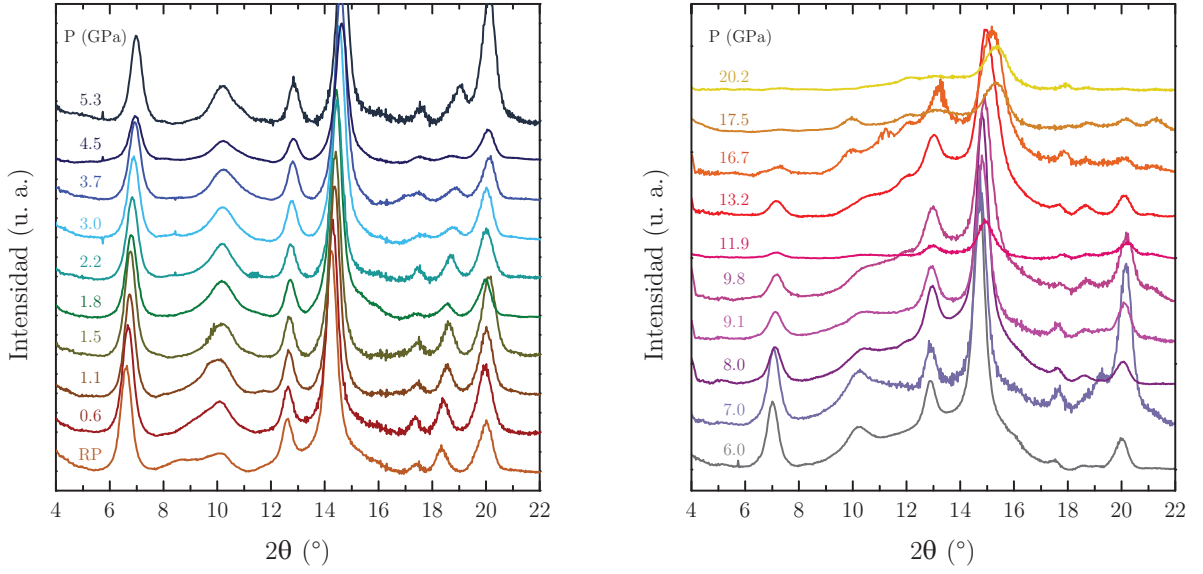


Figura 5.2. Difractogramas de rayos X del 1T-HfSe₂ adquiridos a las diferentes presiones estudiadas en el experimento con el difractómetro Xcalibur.

A pesar de la complejidad que representa el análisis de los difractogramas a presiones elevadas, es posible identificar algunas alteraciones sutiles que pueden indicar la existencia de una transformación estructural en el 1T-HfSe₂. La Figura 5.3(c) recoge los difractogramas de alta presión, a partir de 9.8 GPa.

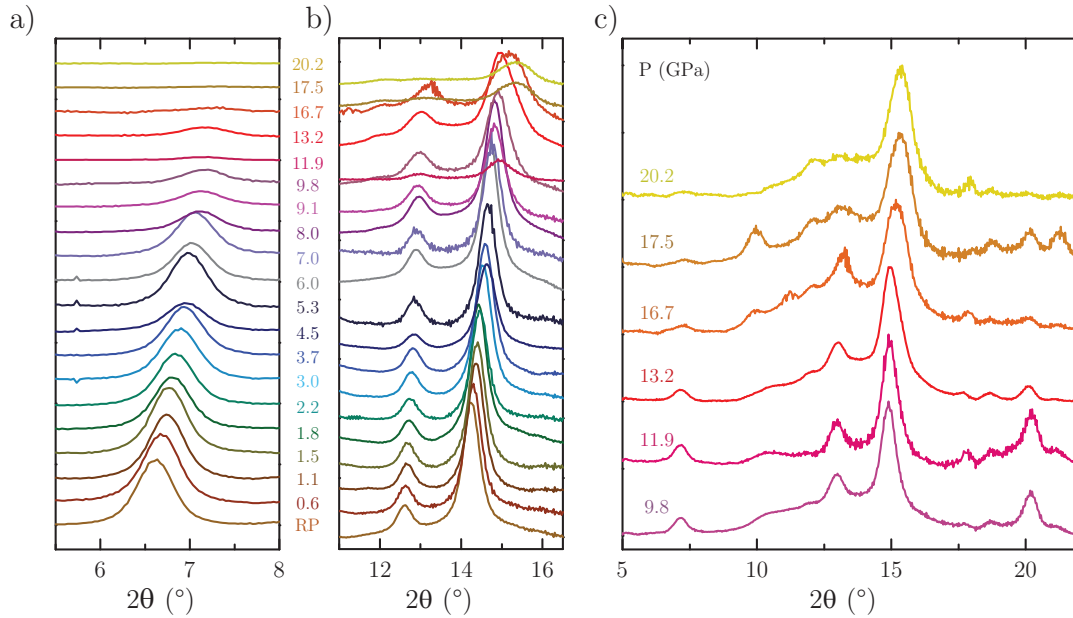


Figura 5.3. Ampliación de la región angular donde se observa el desplazamiento de los máximos de difracción a) (001) y b) (100) y (101). c) Selección de varios difractogramas a diferentes presiones, donde se observan algunas alteraciones.

Por un lado, se observa que por encima de 13 GPa, la intensidad de la reflexión (100) decae notablemente, ocurriendo lo mismo con la reflexión (001) a partir de 17 GPa. Asimismo, la reflexión (101) continúa siendo predominante en cuanto a intensidad relativa, pero experimenta un aumento significativo en su anchura, lo cual podría ser debido a un desdoblamiento en dos reflexiones diferentes.

En cualquier caso, para corroborar estas evidencias experimentales y analizar con más precisión la evolución estructural del 1T-HfSe₂ bajo presión, es necesario repetir estos experimentos en condiciones instrumentales más favorables. A lo largo de esta Tesis Doctoral, hemos tenido la oportunidad de llevar a cabo dos experimentos (previa solicitud de tiempo de haz) de ADXRD en las líneas de sincrotrón MSPD e ID15B, en ALBA (Barcelona) y el ESRF (Grenoble, Francia). Ambas líneas están especializadas en la realización de experimentos de este tipo en condiciones de alta presión. Más allá de las particularidades instrumentales de cada estación de trabajo, la diferencia esencial entre estos dos experimentos es el entorno de la muestra. En este sentido, la variación de las condiciones de hidrostaticidad a través de la elección de dos PTM diferentes es una estrategia interesante. En nuestro caso, hemos empleado aceite de silicona durante las medidas en MSPD, mientras que en ID15B hemos elegido He como medio hidrostático, con el fin de obtener el mayor grado de hidrostaticidad posible durante el experimento. De ahora en adelante, nos referiremos a ambos experimentos según la nomenclatura PTM-SO (aceite de silicona) y PTM-HE (helio).

➤ *Experimento PTM-SO*

Siguiendo el mismo esquema planteado en el apartado anterior, la Figura 5.4 muestra una imagen del detector CCD donde se observa el patrón de anillos adquirido a 0.2 GPa en el interior de la DAC, y su correspondiente difractograma integrado. En este caso, el reducido tamaño del haz de rayos X y la corta longitud de onda del mismo (0.4246 Å) permiten obtener difractogramas con una calidad muy superior a los adquiridos en el laboratorio. Una primera característica a señalar es el gran número de máximos de difracción observados en el intervalo angular hasta 22 grados, así como la buena resolución instrumental que permite identificarlos y resolverlos fácilmente.

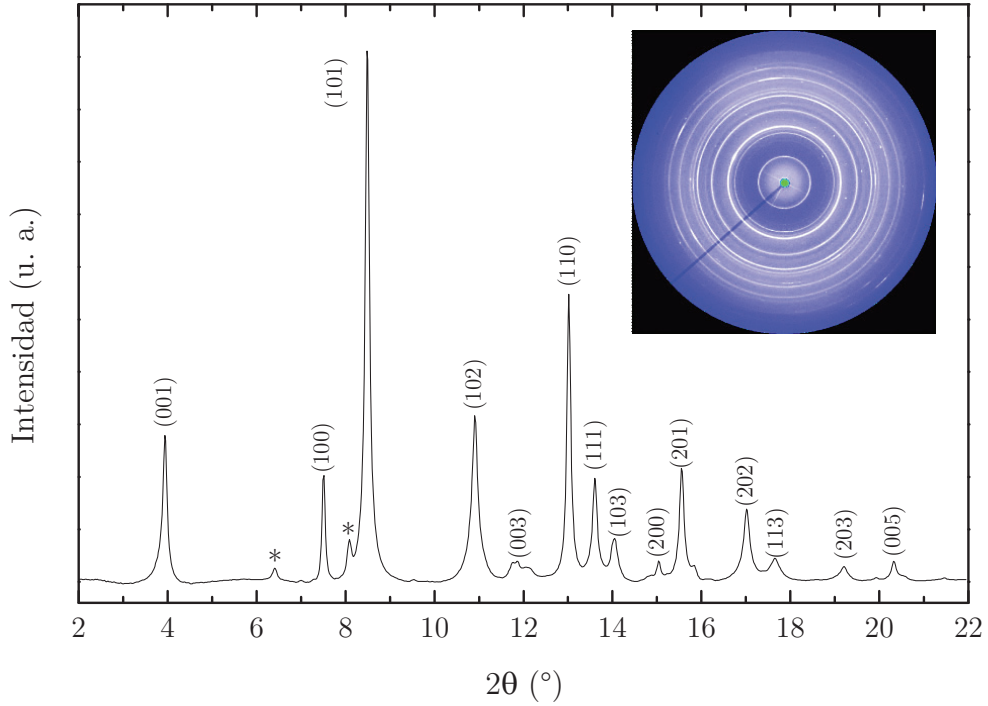


Figura 5.4. Patrón de anillos del 1T- HfSe_2 en la DAC a 0.2 GPa, registrado durante el experimento PTM-SO en la línea MSPD del sincrotrón ALBA. El difractograma mostrado corresponde a la integración de dicho patrón. También se muestra la indexación de los diferentes planos de acuerdo a la estructura cristalográfica del 1T- HfSe_2 .

Otra particularidad que conviene señalar es la presencia de dos máximos de difracción, indicados mediante asteriscos en la Figura 5.4, que no pertenecen al 1T- HfSe_2 . Tras una labor de identificación de fases, estos máximos de difracción se han identificado como el resultado de una mínima cantidad (menos del 3%, determinado mediante refinamiento Rietveld multifásico) de Se metálico en la muestra. La presencia de esta impureza de Se metálico puede ser debida al propio proceso de síntesis del monocristal de 1T- HfSe_2 , obtenido mediante transporte en fase vapor con I_2 a partir de los elementos en estado metálico. Por otra parte, algunos estudios recientes indican que la oxidación de este material se produce con cierta facilidad, originando un óxido del hafnio HfO_x y segregando parte del Se en forma metálica [1,2].

La Figura 5.5 muestra la secuencia de difractogramas adquiridos en función de la presión. Como puede observarse, este experimento nos ha permitido recoger datos con una buena calidad hasta cerca de 25 GPa.

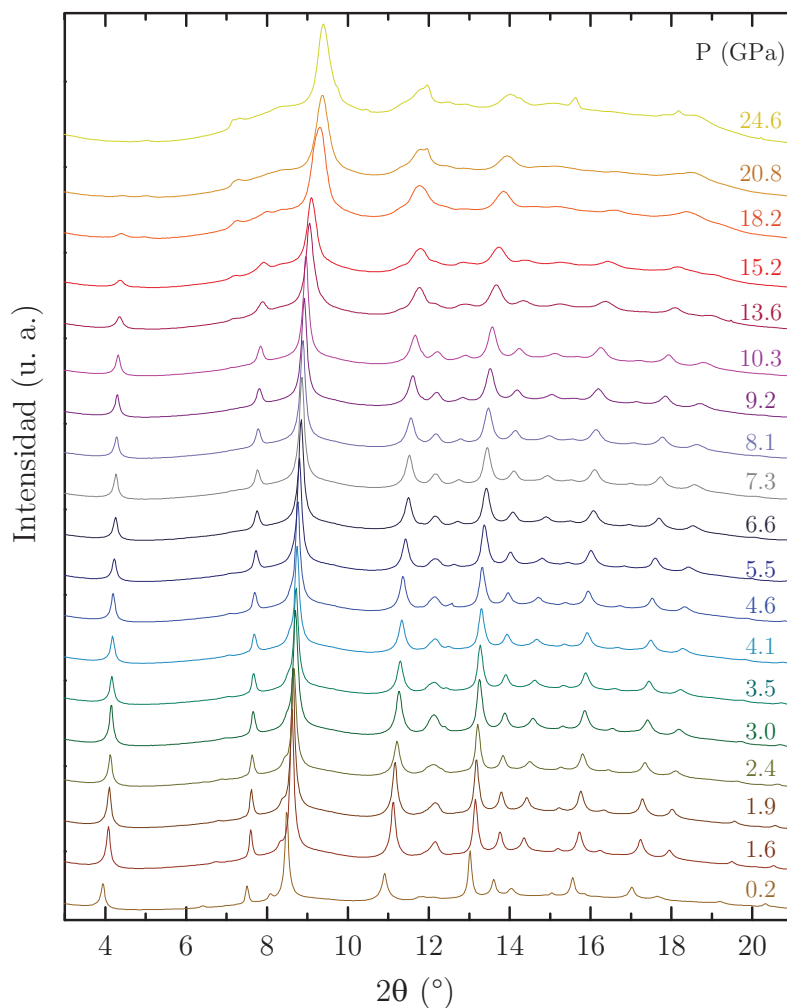


Figura 5.5. Secuencia de los difractogramas del 1T-HfSe₂ adquiridos a diferentes presiones durante el experimento PTM-SO.

Más allá del correspondiente desplazamiento de las reflexiones hacia mayores ángulos como consecuencia de la reducción de volumen de celda cristalográfica, la primera inspección visual de los resultados indica una ausencia de cambios significativos en los difractogramas hasta una presión en torno a 10 GPa. Sin embargo, a presiones superiores, son claramente visibles algunos cambios en los difractogramas, lo cual confirma las primeras evidencias observadas en el experimento preliminar. La Figura 5.6(a) muestra con mayor detalle estos cambios, indicando con flechas los máximos de difracción donde se aprecian las alteraciones más significativas. Por un lado, la reflexión (001) disminuye su intensidad gradualmente, hasta prácticamente desaparecer en torno a 21 GPa (véase Figura 5.5). Algo parecido ocurre con la reflexión (003), que reduce su intensidad relativa y termina coalesciendo con la reflexión (102).

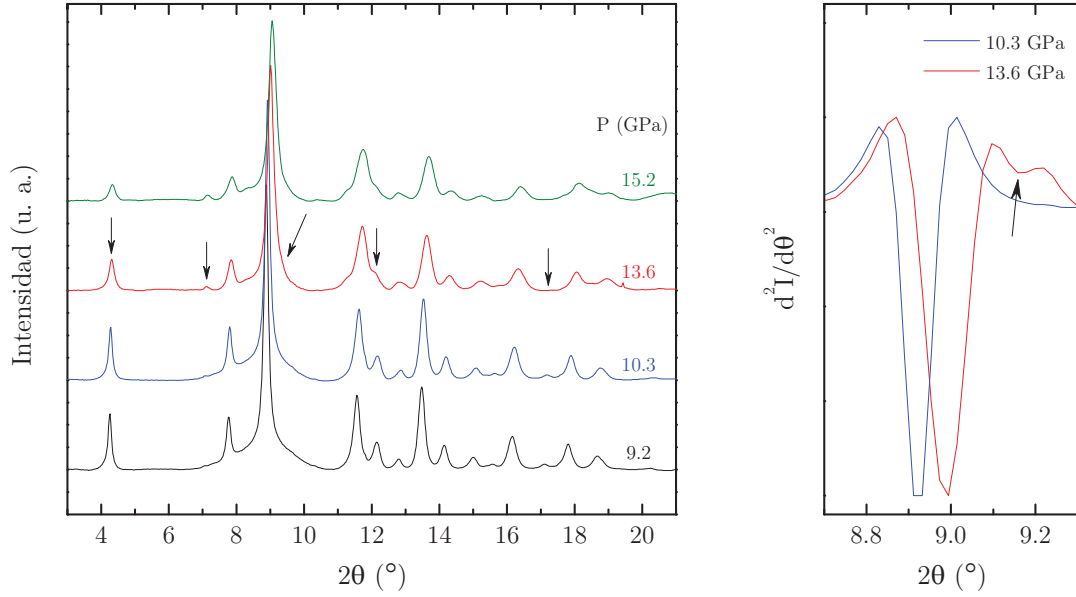


Figura 5.6. a) Selección de varios difractogramas registrados a diferentes presiones. Se observan algunos cambios significativos a partir de 13.6 GPa, indicados mediante flechas. b) Segunda derivada de los difractogramas adquiridos a 10.3 y 13.6 GPa. Se muestra la región angular donde aparece la reflexión (101).

Asimismo, aparecen algunos máximos de difracción nuevos, lo cual supone un claro indicio de la modificación que ha sufrido la simetría del cristal. En la región centrada en torno a 7 grados se genera un nuevo máximo de difracción con una intensidad inicial muy pequeña, pero que aumenta de forma paulatina hasta ser claramente visible a 25 GPa. Asimismo, observando con detalle la reflexión principal del difractograma (reflexión (101)), es posible advertir la aparición de un pequeño hombro que provoca a su vez un ensanchamiento significativo de la misma. Para comprobar la aparición de esta nueva reflexión y resolver mejor el solapamiento de los dos máximos de difracción, hemos realizado la segunda derivada del difractograma, de forma análoga al procedimiento seguido en espectroscopía Raman para el análisis de espectros. En la Figura 5.6(b) se muestra la segunda derivada del difractograma en la región angular de interés, a 10.3 y 13.6 GPa. Como puede apreciarse, la segunda derivada de la reflexión (101) a 10.3 GPa presenta un perfil claramente simétrico, mientras que a 13.6 GPa indica la existencia de una segunda contribución de baja intensidad ligeramente desplazada hacia mayores ángulos.

➤ Experimento PTM-HE

Este experimento constituye una parte importante de los resultados experimentales obtenidos en esta Tesis Doctoral. En este caso, además de realizar una primera serie de

medidas en función de la presión, también hemos abordado otra secuencia de medidas variando conjuntamente la presión y temperatura, enfriando desde temperatura ambiente hasta 15 K. En esta sección nos centraremos únicamente en el primer conjunto de medidas a temperatura ambiente, reservando para más adelante la discusión de los resultados en función de P y T .

El hecho de emplear helio como PTM, además de preservar condiciones de mayor hidrostática hasta presiones elevadas, nos permitió introducir en el interior de la celda varias muestras de $1T\text{-HfSe}_2$. Cabe destacar que este procedimiento es mucho más complejo al emplear otros PTM más densos y viscosos, que tienden a desplazar y descolocar las muestras en el interior de la celda durante la operación de carga. La Figura 5.7 muestra una fotografía tomada a través del microscopio óptico donde se observa el agujero del *gasket* de acero una vez cargada la DAC.

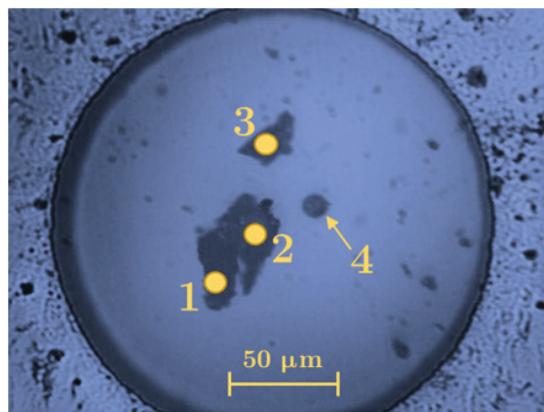


Figura 5.7. Fotografía de *gasket* empleado en el experimento PTM-HE, tomada a través del microscopio óptico. Los puntos amarillos numerados del 1 al 3 indican las tres regiones de muestra en las que se registraron difractogramas en función de la presión. El punto oscuro señalado con el número 4 corresponde a una pequeña esfera de rubí empleada como sensor de presión durante el experimento.

Los puntos 1 y 2 señalados en la Figura 5.7 corresponden a dos regiones diferentes de una misma porción de muestra en forma de polvo policristalino. El punto 3, sin embargo, está localizado en un trozo de monocristal, orientado en el interior de la DAC de tal manera que el plano cristalográfico ab es paralelo al *culet* de los diamantes. Por último, el punto 4 indica una pequeña esfera de rubí, empleado para la determinación *in situ* de la presión durante el experimento.

La colocación de varias muestras en el interior de la celda nos garantiza un estudio más riguroso y fiable. El objetivo principal es analizar la evolución de los difractogramas

de polvo policristalino, para lo cual, la adquisición de datos en dos puntos diferentes asegura una mejor representatividad del experimento. Como se ha indicado anteriormente, también hemos colocado una pequeña muestra en forma de monocristal, con el objetivo de explorar la existencia de posibles fenómenos más exóticos (por ejemplo, aparición de CDW o transiciones entre estructuras conmensurables/inconmensurables) a baja temperatura. En este sentido, es conveniente mencionar que este tipo de fenómenos, observados previamente en otros TMDs, no son fácilmente visibles a través de un difractograma de polvo policristalino, para lo cual es necesario habitualmente disponer de datos de monocristal [3,4,5].

La Figura 5.8 muestra dos imágenes del detector donde se observan los patrones de anillos correspondientes a los puntos 1 y 2, registrados a 0.1 GPa en el interior de la DAC. Asimismo, se presentan también los correspondientes difractogramas tras la integración de las imágenes 2D. Al comparar ambos difractogramas, se observan diferencias muy notables en la intensidad relativa de algunos máximos de difracción, a pesar de que corresponden exactamente a la misma muestra. Este fenómeno es provocado por la orientación preferente de los cristalitas en la muestra, y desgraciadamente es una circunstancia muy habitual al trabajar con materiales laminares en forma de polvo policristalino obtenido mediante molienda de un monocristal. Además, este problema normalmente se agrava al trabajar en celdas DAC, pues los cristales tienden a orientarse con mayor facilidad (incluso a presión ambiente) como consecuencia de la fuerza ejercida por el PTM. Teniendo en cuenta la indexación de los difractogramas, podemos concluir que el fenómeno de orientación preferente afecta principalmente a las familias de planos (001) y (101). La orientación de los cristales según los planos (001) es muy típica en cristales laminares de este tipo; asimismo, la orientación preferente en los planos (101) también es relativamente frecuente, como consecuencia del alto grado de empaquetamiento y coplanaridad de los átomos que los conforman, otorgándoles una estabilidad adicional [6].

A pesar de que durante el experimento se han recogido los datos de difracción de polvo en ambos puntos de la muestra, de ahora en adelante centraremos la discusión de los resultados únicamente en los difractogramas tomados en el punto 2. A pesar de los problemas de orientación preferente y las reflexiones asociadas a las impurezas de selenio metálico que destacan en este difractograma, puede apreciarse en las imágenes del detector que el patrón de anillos obtenido en el punto 1 presenta mayor irregularidad, lo cual indica una peor estadística de la muestra.

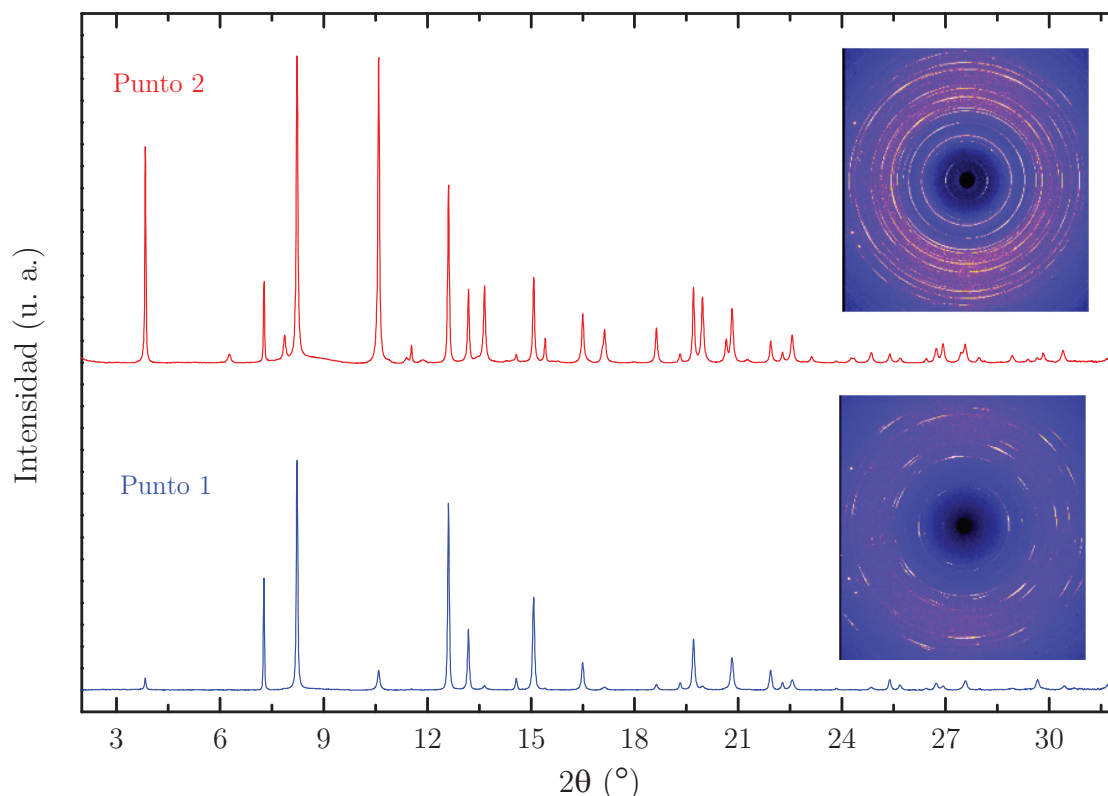


Figura 5.8. Patrones de anillos del 1T-HfSe₂ en los puntos 1 y 2 dentro de la DAC a presión ambiente, registrados durante el experimento PTM-HE en la línea ID15B del ESRF. Se muestran también los difractogramas correspondientes tras la integración de las imágenes 2D.

De hecho, el patrón de anillos correspondiente al punto 1 es más típico de una muestra monocristalina con un elevado grado de defectos o maclas, en lugar de un polvo policristalino formado por muchos cristalitas orientados al azar. Resulta conveniente hacer hincapié en el efecto que tiene la orientación preferente en nuestro experimento, pues el posterior análisis cuantitativo de los datos mediante el refinamiento estructural según el método Rietveld (mostrado en las siguientes secciones de este capítulo) se verá condicionado también por esta característica.

La Figura 5.9 muestra una selección de varios difractogramas obtenidos en el punto 2 durante el experimento a temperatura ambiente en función de la presión. En este caso, las condiciones hidrostáticas permitieron registrar difractogramas con una buena calidad hasta 30 GPa. Las primeras evidencias claras de ensanchamiento en el perfil de los máximos de difracción aparecen por encima de 14 GPa, lo cual es bastante razonable si tenemos en cuenta que en torno a 12 GPa se produce la solidificación del helio a temperatura ambiente, disminuyendo por tanto sus cualidades hidrostáticas.

Siguiendo el análisis realizado en los experimentos anteriores, en este caso se aprecia que el difractograma correspondiente a la fase 1T-HfSe₂ se mantiene inalterado hasta una presión cercana a los 12 GPa, a partir de la cual se observa claramente el origen de nuevos máximos de difracción, así como la desaparición gradual de otros. La resolución instrumental de este experimento es superior a los experimentos anteriores, pudiéndose distinguir fácilmente el desdoblamiento que sufre la reflexión principal (101), centrada en torno a 8°.

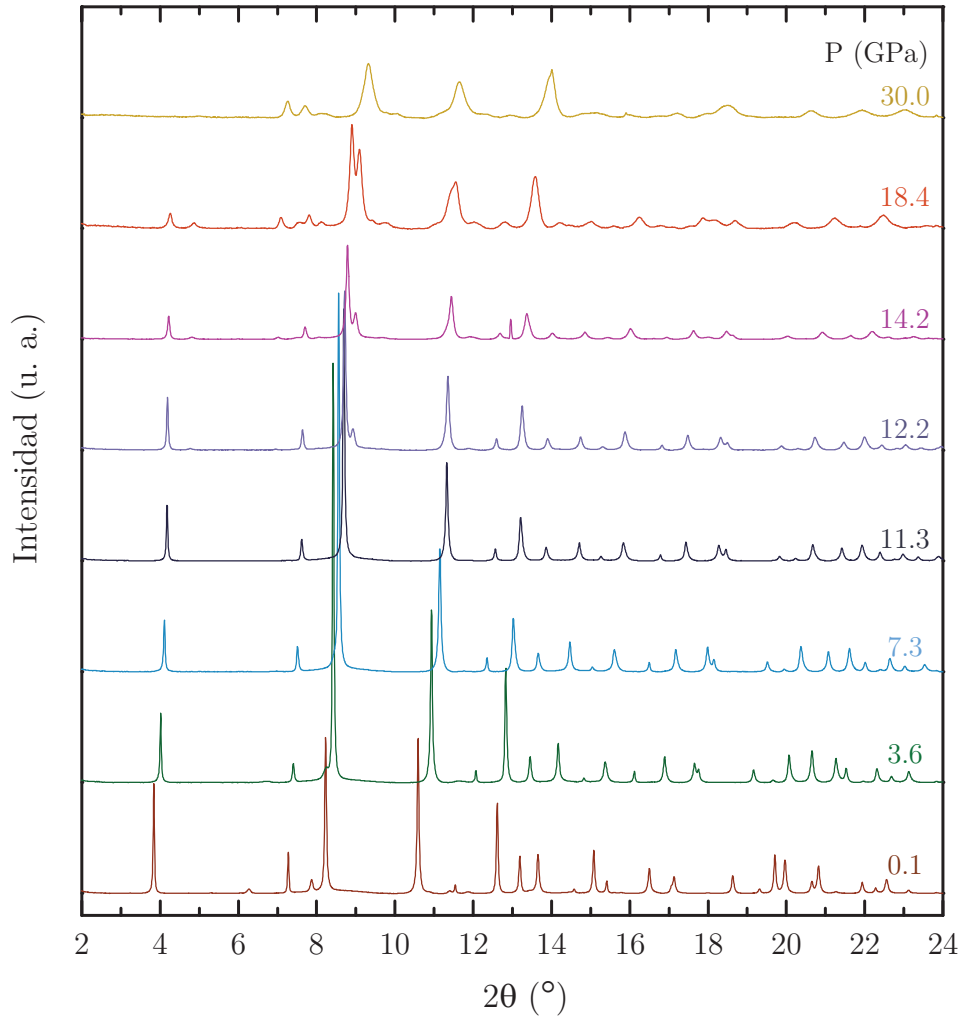


Figura 5.9. Selección de varios difractogramas del 1T-HfSe₂ registrados a diferentes presiones durante el experimento PTM-HE.

Para finalizar esta sección, y a la vista de los resultados mostrados hasta el momento, la principal conclusión que podemos extraer hace referencia a la estabilidad de la estructura cristalográfica de la fase 1T-HfSe₂ hasta una presión cercana a los 12 GPa. Por encima de dicho valor, las evidencias experimentales indican una transformación estructural que se manifiesta a través de varios cambios significativos en los difractograma de rayos X. Consecuentemente, hemos decidido organizar las siguientes

secciones de este capítulo de acuerdo a esta fenomenología. Por un lado, caracterizaremos a continuación la evolución estructural y ecuación de estado de la fase 1T-HfSe₂ a lo largo de su intervalo de estabilidad, reservando para la sección posterior el análisis de la transición de fase estructural, así como las características de la fase de alta presión.

5.2. Evolución estructural y ecuación de estado del 1T-HfSe₂ bajo presión

El objetivo de esta sección es presentar desde un punto de vista cuantitativo los resultados relativos a la evolución estructural de la fase 1T del HfSe₂ bajo presión dentro de su intervalo de estabilidad a temperatura ambiente. En concreto, los primeros indicios de transición de fase aparecen en el difractograma registrado a 11.3 GPa en el experimento PTM-HE, presión hasta la que consideraremos el estudio específico de la fase 1T.

Para comenzar, es necesario hacer algunas consideraciones sobre el refinamiento Rietveld de los datos experimentales que ha permitido extraer la información estructural cuantitativa. Por un lado, los evidentes problemas de orientación preferente se han tenido en cuenta introduciendo una corrección en el refinamiento. En concreto, se ha empleado una función de March-Dollase multiaxial, que ofrece la posibilidad de considerar varios planos cristalográficos afectados por la orientación preferente. Este algoritmo ha demostrado funcionar especialmente bien en problemas de orientación preferente en experimentos con celdas DAC, y en particular con detectores bidimensionales tipo CCD [7]. Otro efecto a tener en cuenta es la absorción de la muestra. En nuestro caso, hemos aplicado la corrección de absorción empleando la rutina de cálculo disponible por el Argonne National Laboratory [8], considerando una geometría Debye-Scherrer y estimando el espesor de la muestra a través del espesor inicial del *gasket*.

La Figura 5.10 muestra el refinamiento Rietveld de los difractogramas de presión más baja en los experimentos PTM-SO y PTM-HE, 0.2. y 0.1 GPa respectivamente. Los refinamientos mostrados en la Figura 5.10, así como el resto de refinamientos contenidos en el Anexo III han permitido determinar la evolución con la presión de los parámetros reticulares, posiciones atómicas y distancias interatómicas.

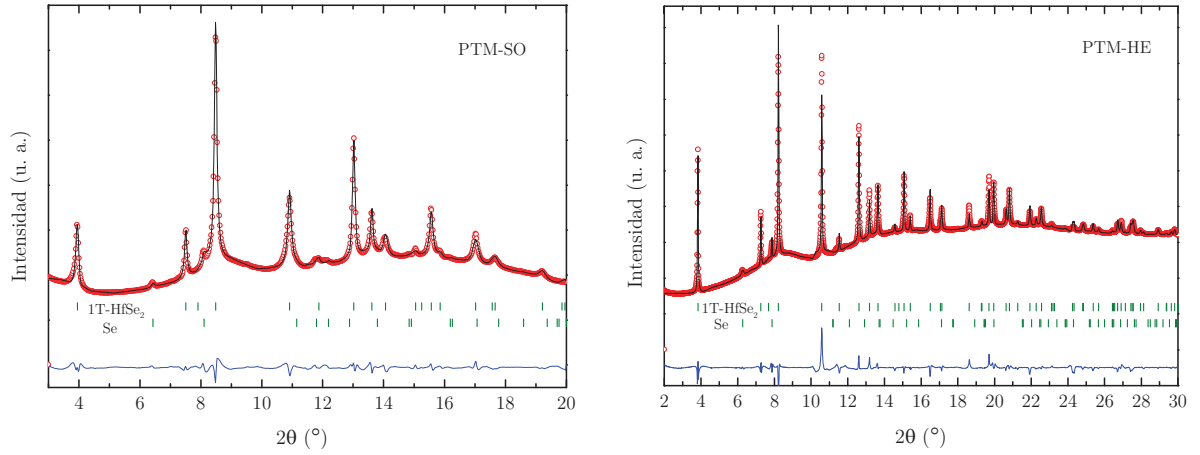


Figura 5.10. Difractogramas y refinamiento Rietveld de los experimentos a) PTM-SO y b) PTM-HE adquiridos a 0.2 y 0.1 GPa, respectivamente. Las intensidades experimentales están representadas mediante puntos rojos, la línea negra corresponde a la intensidad calculada y la línea azul es la diferencia (residuales) entre ambas intensidades. Las reflexiones de Bragg para las fases 1T-HfSe₂ y Se metálico están indicadas.

En la Figura 5.11 se presentan las evoluciones con la presión de los parámetros reticulares a y c obtenidos a través de los experimentos PTM-SO y PTM-HE. El parámetro a presenta una tendencia cercana a la linealidad, y disminuye su valor desde 3.7562 Å a presión ambiente, hasta 3.5856 Å a 11.3 GPa, lo cual supone una variación del 4.5 %. En cambio, el parámetro c muestra un decrecimiento más acusado presiones bajas, que posteriormente se ralentiza. Su variación es significativamente mayor que la del parámetro a , pasando de 6.1749 Å (presión ambiente) a 5.6651 Å (11.3 GPa), lo cual supone una reducción del 8.3 %.

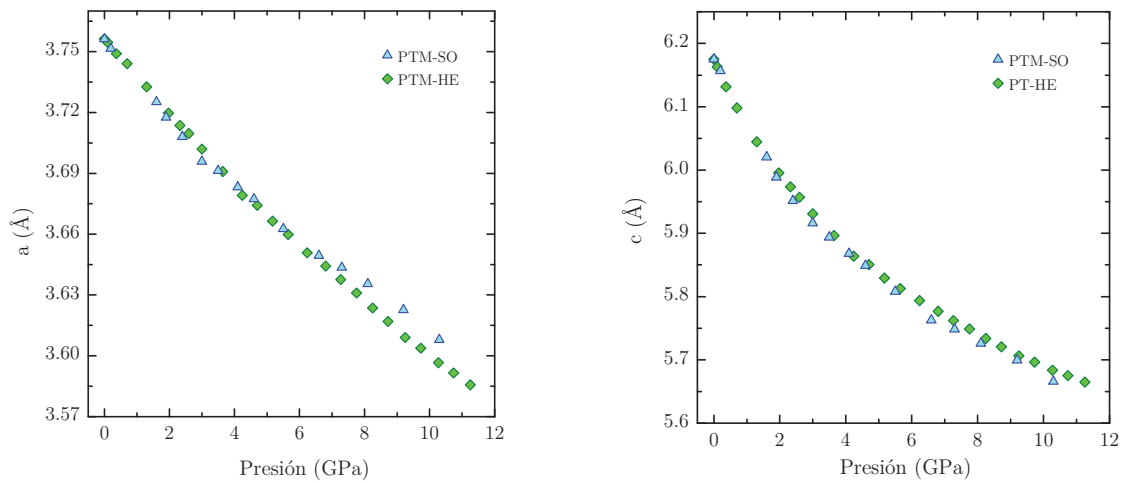


Figura 5.11. Parámetros reticulares del 1T-HfSe₂ en función de la presión.

A la vista de estos resultados, puede apreciarse que la compresibilidad del sólido viene condicionada en gran parte por la compresibilidad a lo largo del eje c . Las interacciones no covalentes presentes entre láminas son muy sensibles al efecto de la presión, lo cual justifica una mayor compresibilidad a lo largo de la dirección de apilamiento de las láminas (eje c), mientras que la compresibilidad en el plano ab viene limitada por una mayor fortaleza de los enlaces covalentes. Para visualizar este efecto más fácilmente, en la Figura 5.12(a) se muestra la relación de parámetros reticulares c/a en función de la presión. Este cociente, con un valor de 1.644 a presión ambiente, se encuentra muy próximo al valor teórico para una estructura 1T hexagonal ideal, 1.633 ($\sqrt{8}/3$). Al aplicar presión, observamos que dicho coeficiente disminuye gradualmente, indicando la mayor compresibilidad del parámetro c así como un aumento en la fortaleza de las interacciones Se-Se bajo presión.

La evolución del cociente c/a con la presión también revela un comportamiento diferente con los dos PTM estudiados a partir de 5 GPa, aproximadamente. El experimento realizado con aceite de silicona muestra una mayor reducción de este cociente. En realidad, este hecho se puede observar también analizando la tendencia de los parámetros reticulares en la Figura 5.11. El parámetro a demuestra ser algo menos compresible por encima de 5 GPa al emplear aceite de silicona como PTM, mientras que ocurre lo contrario con el eje c . Esta diferencia de comportamiento en la compresibilidad del sólido al emplear dos PTM diferentes puede justificarse mediante la pérdida parcial de hidrostaticidad por encima de 5 GPa al emplear aceite de silicona. En este caso, la degradación de las condiciones hidrostáticas parece aumentar la anisotropía en las compresibilidades lineales, aumentando la compresibilidad relativa a lo largo del eje c .

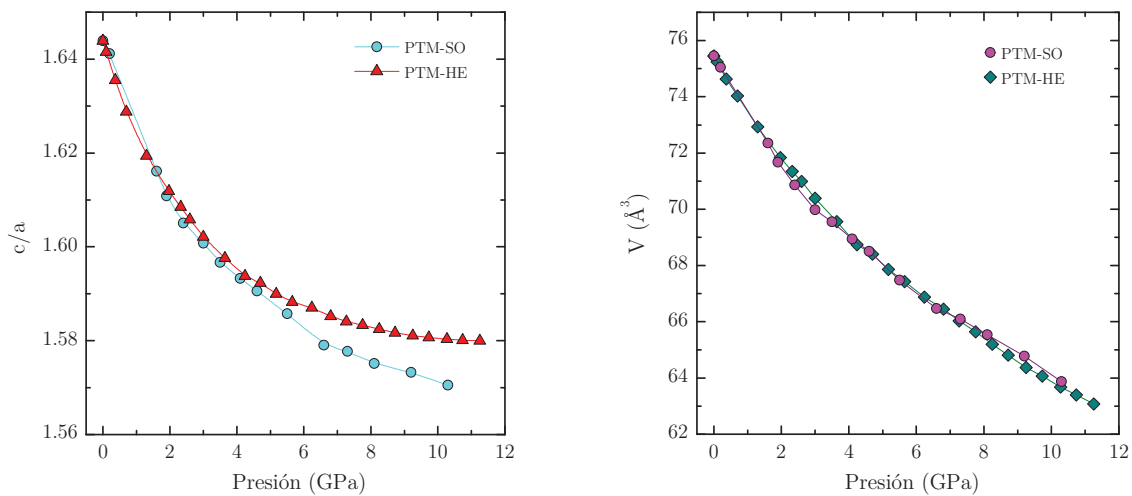


Figura 5.12. a) Relación c/a en función de la presión. b) Volumen de celda del 1T-HfSe₂ en función de la presión.

En cuanto a la evolución del volumen de celda, esta se muestra en la Figura 5.12(b), donde se observa una tendencia monótona con una reducción cercana al 16.4 %, desde 75.45 Å³ a presión ambiente hasta 63.08 Å³ a 11.3 GPa. Es interesante destacar que la tendencia del volumen de celda para ambos PTM es similar, lo cual indica que los efectos anisotrópicos en las compresibilidades lineales se compensan.

El efecto de la presión sobre la estructura cristalográfica del 1T-HfSe₂ también se ha estudiado computacionalmente. La Figura 5.13 recoge la evolución experimental de los diferentes parámetros reticulares con la presión así como el resultado de los cálculos DFT. Los parámetros se han representado normalizados frente a su valor a presión ambiente, denominados de ahora en adelante como a_0 , c_0 , y V_0 . Asimismo, los resultados computacionales mostrados han sido obtenidos con el funcional opt88-vdW, el cual demostró proporcionar el mejor acuerdo entre teoría y experimento en los resultados del capítulo anterior.

Los resultados computacionales reproducen con gran acierto las tendencias experimentales observadas. La principal fuente de desacuerdo entre teoría y experimento está asociada, lógicamente, a la compresibilidad del parámetro c , donde las interacciones no covalentes entre láminas juegan un papel importante. A pesar de ello, el funcional opt88-vdW introduce una corrección para considerar este tipo de interacciones, y el máximo error encontrado entre teoría y experimento es del orden del 1.1 % (tanto en c como en V) a 11.3 GPa.

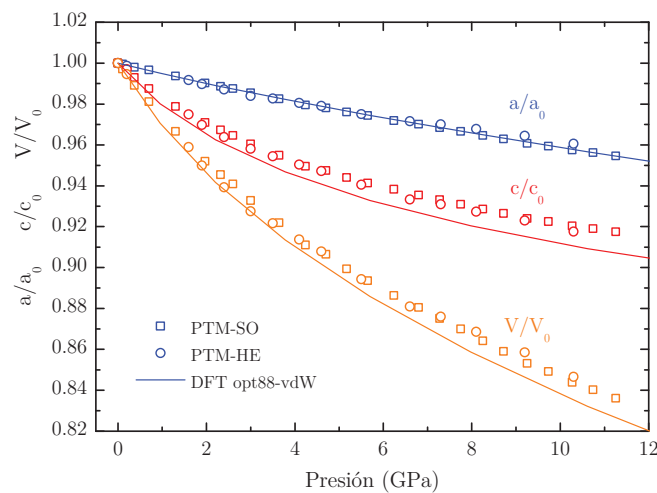


Figura 5.13. Evolución con la presión de los parámetros reticulares normalizados del 1T-HfSe₂. Los puntos denotan los valores experimentales para los experimentos PTM-SO y PTM-HE. Las líneas continuas corresponden a los cálculos DFT con el funcional opt88-vdW.

Una vez descrita la evolución de los parámetros reticulares del 1T-HfSe₂ en función de la presión, estamos en condiciones de abordar el cálculo de las compresibilidades del sólido y la determinación de su EOS isoterma. La compresibilidad isoterma de un material se define de la siguiente forma:

$$\kappa_T(V) = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (5.1)$$

En el caso de un sólido, podemos definir también las compresibilidades lineales isotermas del mismo, en función de los diferentes parámetros de red en los que analicemos el efecto de la presión:

$$\kappa_T(a) = -\frac{1}{a} \left(\frac{\partial a}{\partial P} \right)_T \quad \kappa_T(c) = -\frac{1}{c} \left(\frac{\partial c}{\partial P} \right)_T \quad (5.2)$$

Existen muchas formas de expresar la ecuación de estado de un sistema, en función de las variables termodinámicas escogidas. En este caso, los experimentos de alta presión realizados a temperatura ambiente nos permiten acceder a la relación presión-volumen del sólido en forma de EOS isoterma. Una primera EOS sencilla para describir sólidos bajo presión es la propuesta por Murhaghan, basada en el principio de conservación de la masa combinado con la ley de Hooke para una variación infinitesimal de estrés en el sólido. Para introducir esta EOS, es necesario definir antes una nueva magnitud, conocida como módulo de compresibilidad o *bulk modulus*, B. Esta magnitud intensiva es la inversa de la compresibilidad isoterma, y refleja la respuesta elástica de un sólido bajo compresión hidrostática. Se define de la siguiente forma:

$$B_T = \frac{1}{\kappa_V} = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (5.3)$$

La EOS de Murnaghan se puede obtener asumiendo una variación lineal del módulo de compresibilidad con la presión:

$$B_T = B_0 + B'_0 \cdot P \quad (5.4)$$

donde B_0 representa el módulo de compresibilidad a presión cero y B'_0 es su primera derivada respecto a P , es decir, $B'_0 = \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_T$. Al integrar la ecuación 5.3, obtenemos como resultado la EOS de Murnaghan, expresada de la siguiente forma:

$$P(V) = \frac{B_0}{B'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (5.5)$$

Tomando como base esta EOS, existe un amplio conjunto de ecuaciones para sólidos que son parecidas y difieren únicamente en la definición del estrés o tensión. De este modo, considerando que la energía de un cristal puede formularse como un desarrollo en serie de Taylor del estrés f :

$$E = \sum_{k=0}^n c_k f^k \quad (5.6)$$

La familia de EOS de Birch-Murnaghan (BM) está basada en el desarrollo de la ecuación anterior para diferentes órdenes ($n \geq 1$), según el modelo de estrés Euleriano, definido como:

$$f = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{V_r}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] \quad (5.7)$$

donde V_r es el volumen de referencia, que habitualmente es sustituido por el volumen a presión ambiente, V_0 .

Más allá del breve resumen que acabamos de presentar, es importante recordar que son muchas las EOS isothermas para sólidos descritas en la literatura, siendo las de Vinet y Birch-Murnaghan las que presentan un uso más extendido. Sin embargo, es muy frecuente encontrar estudios donde la elección de una EOS de estado en particular no está debidamente justificada. En general, existe una gran mayoría de estudios de alta presión donde el criterio de elección de una EOS determinada radica simplemente en la bondad del ajuste respecto a los datos experimentales de la curva P-V. De este modo, y al igual que ocurría con los coeficientes de expansión térmica o la evolución térmica de las frecuencias de vibración, es necesario tener en cuenta si lo que se desea es un buen modelo de ajuste desde un punto de vista numérico, o, por el contrario, prima la elección de una metodología de análisis con un significado físico concreto.

Para realizar un tratamiento formalmente correcto de nuestros datos experimentales, determinaremos los parámetros que definen la EOS del 1T-HfSe₂ (compresibilidades isothermas, V_0 , B_0 y B'_0) a través de la aplicación directa de las expresiones analíticas recogidas en las ecuaciones 5.1 a 5.3. La Figura 5.14 muestra las compresibilidades lineales y volumétrica en función de la presión, determinadas numéricamente para los experimentos PTM-SO y PTM-HE a partir de las ecuaciones 5.1 y 5.2. Al comparar las compresibilidades lineales, se observa que la compresibilidad a lo

largo de la dirección c es casi cuatro veces superior a la compresibilidad en las direcciones a o b . Asimismo, es fácil comprobar que la compresibilidad de volumen mostrada en la Figura 5.14, obtenida mediante derivación de los datos experimentales del volumen de celda, puede calcularse también mediante suma directa de las compresibilidades lineales ($\kappa_T(V) = 2\kappa_T(a) + \kappa_T(c)$), ofreciendo resultados similares.

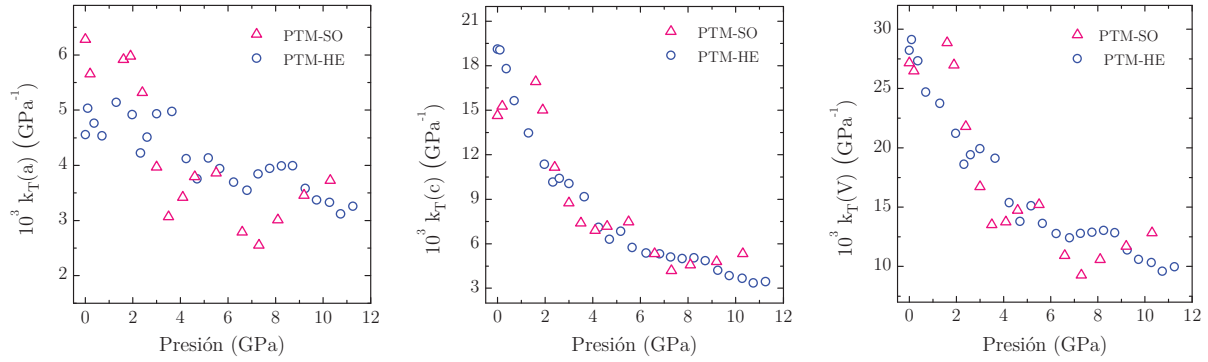


Figura 5.14. Evolución con la presión de las compresibilidades lineales en las direcciones a y c y compresibilidad de volumen.

Otra apreciación que se puede hacer a la vista de los datos mostrados en la Figura 5.14 hace referencia a la dispersión de los datos experimentales. El cálculo de las compresibilidades implica el uso de la derivada numérica, que resulta muy sensible a la dispersión de los datos que conforman un conjunto. Por este motivo, aunque las curvas de parámetros reticulares frente a presión presentan una tendencia monótona con escasa dispersión (nótese que en las Figuras 5.11 a 5.13 las barras de error son más pequeñas que el tamaño de los puntos experimentales), la aplicación de la derivada numérica manifiesta una cierta dispersión en los puntos experimentales, que es mucho más acusada en los resultados del experimento PTM-SO.

Una vez determinadas las compresibilidades del sólido, el cálculo del módulo de compresibilidad es inmediato a través de la aplicación directa de la expresión 5.3. La variación de módulo compresibilidad con la presión se muestra en la Figura 5.15. Aunque la línea continua simplemente es una referencia visual, puede observarse que los datos mantienen una tendencia próxima a la linealidad, tal y como describe la ecuación 5.4.

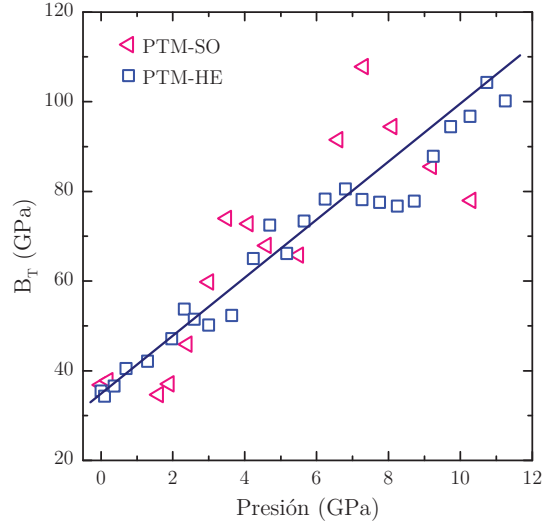


Figura 5.15. Módulo de compresibilidad del 1T-HfSe₂ determinado numéricamente en función de la presión.

Los resultados recogidos en la Figura 5.15 arrojan un valor de B_0 de 36 ± 1 GPa para el experimento PTM-HE y 37 ± 4 GPa en el caso del PTM-SO. Asimismo, los coeficientes B'_0 adquieren valores de 5.8 ± 0.2 y 6.2 ± 0.8 , respectivamente. Conociendo ya los valores de B_0 y B'_0 determinados numéricamente, hemos querido realizar un ajuste de los datos experimentales empleando varios modelos de EOS ya conocidos, con el fin de analizar cuál de estos modelos describe mejor el comportamiento empírico del 1T-HfSe₂. En concreto, los modelos analizados han sido las EOS de Birch-Murnaghan en su desarrollo de segundo (BM2) y tercer orden (BM3), así como la EOS de Vinet. Las expresiones particulares de estas EOS se resumen a continuación, respectivamente:

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \quad (5.8)$$

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \left[1 + \frac{3}{4}(B'_0 - 4) \left(\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right) \right] \quad (5.9)$$

$$P(V) = 3B_0 \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-2/3} \left[1 - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{1/3} \right] \exp \left\{ \frac{3}{2}(B'_0 - 1) \left[1 - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{1/3} \right] \right\} \quad (5.10)$$

En la Figura 5.16 se muestran las curvas P-V experimentales, así como los ajustes correspondientes a las diferentes EOS descritas.

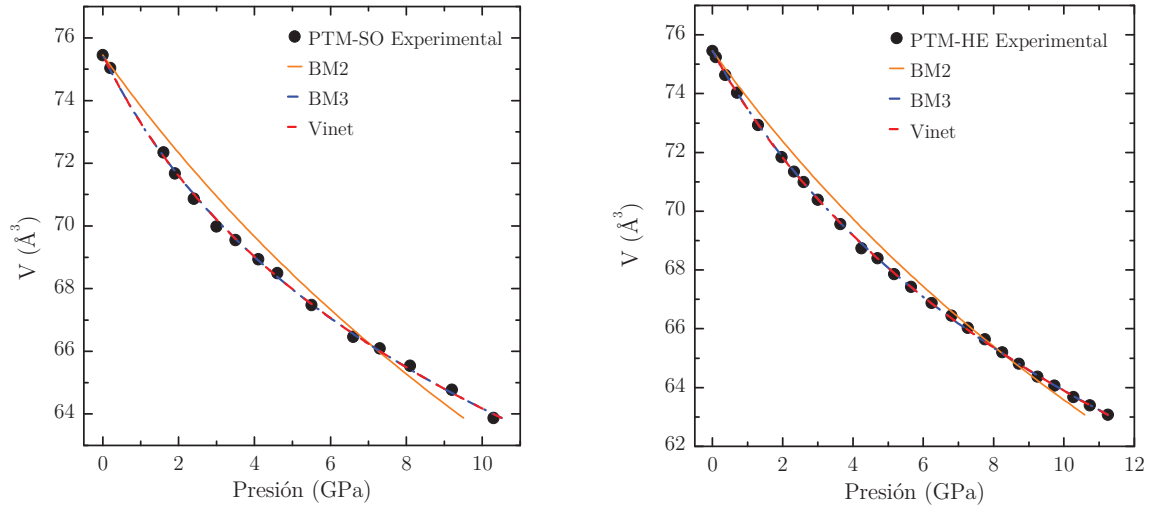


Figura 5.16. Curvas P-V y ajustes a varias EOS correspondientes a los experimentos a) PTM-SO y b) PTM-HE. Los puntos negros representan los valores experimentales. La línea sólida naranja muestra el ajuste a la EOS de Birch-Murnaghan de segundo orden. Las líneas discontinuas se refieren a los ajustes a las EOS de Birch-Murnaghan de tercer orden y Vinet, respectivamente.

La EOS BM2 implica necesariamente asumir que B'_0 es igual a 4, por lo que el ajuste de este modelo a nuestros datos experimentales no puede funcionar adecuadamente. En el caso de las otras dos EOS estudiadas, ambas reproducen con gran acierto los resultados experimentales, dando resultados prácticamente similares en el ajuste. Prueba de ello son los residuales que se obtienen en dichos ajustes, recogidos en la Figura 5.17. El análisis de estos residuales pone de manifiesto dos aspectos. Por un lado, las desviaciones del modelo teórico respecto a los datos experimentales están distribuidas aleatoriamente, lo cual nos asegura que el modelo teórico se comporta adecuadamente en todo el intervalo P-V estudiado. Por otra parte, la máxima desviación en la presión calculada (nótese que el ajuste de los datos experimentales a las ecuaciones 5.8 a 5.10 implica el cálculo de $P(V)$ como variable dependiente) es del orden de ± 0.2 GPa, que puede considerarse un error muy razonable.

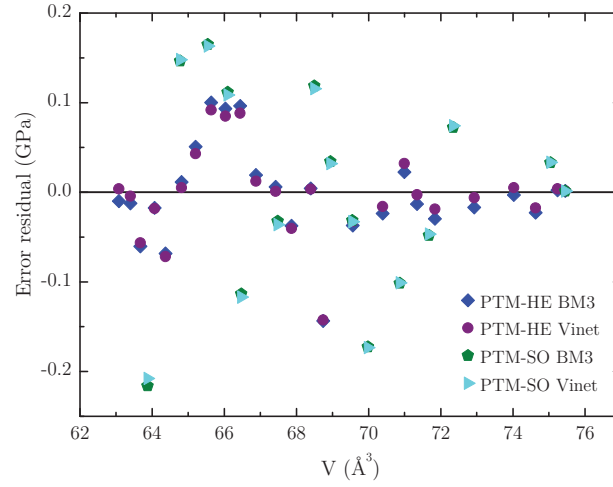


Figura 5.17. Residuales correspondientes a los ajustes mostrados en la Figura 5.16.

Por último, la Tabla 5.1 recoge un resumen de los parámetros de la EOS del 1T-HfSe₂ determinados a través de las diferentes metodologías expuestas a lo largo de esta sección.

Tabla 5.1. Resumen de los valores de B_0 y B'_0 para el 1T-HfSe₂ determinados numéricamente, mediante ajustes a distintos modelos de EOS y calculados computacionalmente.

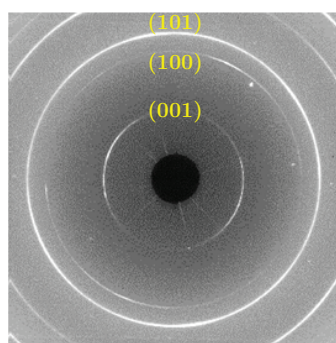
	PTM-SO		PTM-HE	
	B_0 (GPa)	B'_0	B_0 (GPa)	B'_0
Numérico	37 ± 4	6.2 ± 0.8	36 ± 1	5.8 ± 0.2
EOS BM2	29.6 ± 0.7	4	30.1 ± 0.3	4
EOS BM3	30.2 ± 0.9	5.4 ± 0.1	34.8 ± 0.3	4.7 ± 0.1
EOS Vinet	30.1 ± 2.8	7.4 ± 0.4	34.2 ± 0.3	5.2 ± 0.1
DFT opt88-vdW	$B_0 = 29$ GPa		$B'_0 = 10.2$	

Tal y como se comentaba anteriormente, la EOS BM2 no aporta resultados satisfactorios como consecuencia del valor fijo del coeficiente B'_0 . En cambio, las EOS BM3 y Vinet consiguen aproximar bastante bien el valor del módulo de compresibilidad al obtenido mediante cálculo numérico en el caso del experimento PTM-HE. En cuanto al coeficiente B'_0 , ambos modelos dan resultados parecidos, aunque los valores obtenidos con la EOS de Vinet siempre son ligeramente superiores, y en el caso del PTM-HE se aproxima mejor al cálculo numérico. Por último, el módulo de compresibilidad obtenido computacionalmente es razonablemente bueno, aunque el coeficiente B'_0 resulta excesivamente elevado.

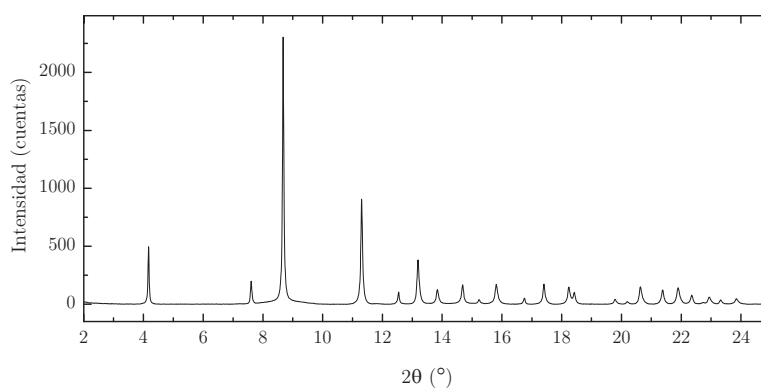
5.3. Transición de fase estructural inducida por presión

Tal y como se comentaba en las secciones anteriores, los experimentos de difracción de rayos X bajo presión indican la existencia de evidencias asociadas a una transición de fase estructural, con el correspondiente cambio en la simetría del cristal. En esta sección profundizaremos en el estudio e interpretación de esta transición de fase.

En primer lugar, para abordar desde un punto de vista experimental el estudio de la transición de fase, escogeremos los datos del experimento PTM-HE. En este sentido, para evitar posibles errores en la interpretación de los difractogramas de alta presión, es imprescindible disponer de datos experimentales donde los máximos de difracción estén lo mejor resueltos posible. En consecuencia, el experimento PTM-HE presenta mejor resolución instrumental y las condiciones de hidrostaticidad alcanzadas permiten obtener difractogramas de alta presión con menor ensanchamiento de las reflexiones. La Figura 5.18 muestra una selección de varios difractogramas obtenidos a diferentes presiones por encima de 10 GPa. En la Figura 5.18 se muestran también las imágenes bidimensionales del detector CCD donde se observan los anillos asociados a las reflexiones de menor ángulo: (001), (100) y (101). Como ya se ha comentado anteriormente, las primeras evidencias que indican la existencia de una transformación de fase son apreciables en el difractograma adquirido a 11.3 GPa. En la imagen tomada a dicha presión se pueden apreciar varias señales que indican la aparición de nuevos máximos de difracción, tal y como indican las flechas rojas. Al aumentar la presión, estas señales evolucionan hasta completar los anillos correspondientes, difícilmente observables como consecuencia de la escasa intensidad de la señal. Nótese que en este caso representamos los difractogramas mostrando los valores absolutos de intensidad, para poner de manifiesto la disminución de intensidad a medida que el experimento transcurre hacia presiones mayores.



10.7 GPa



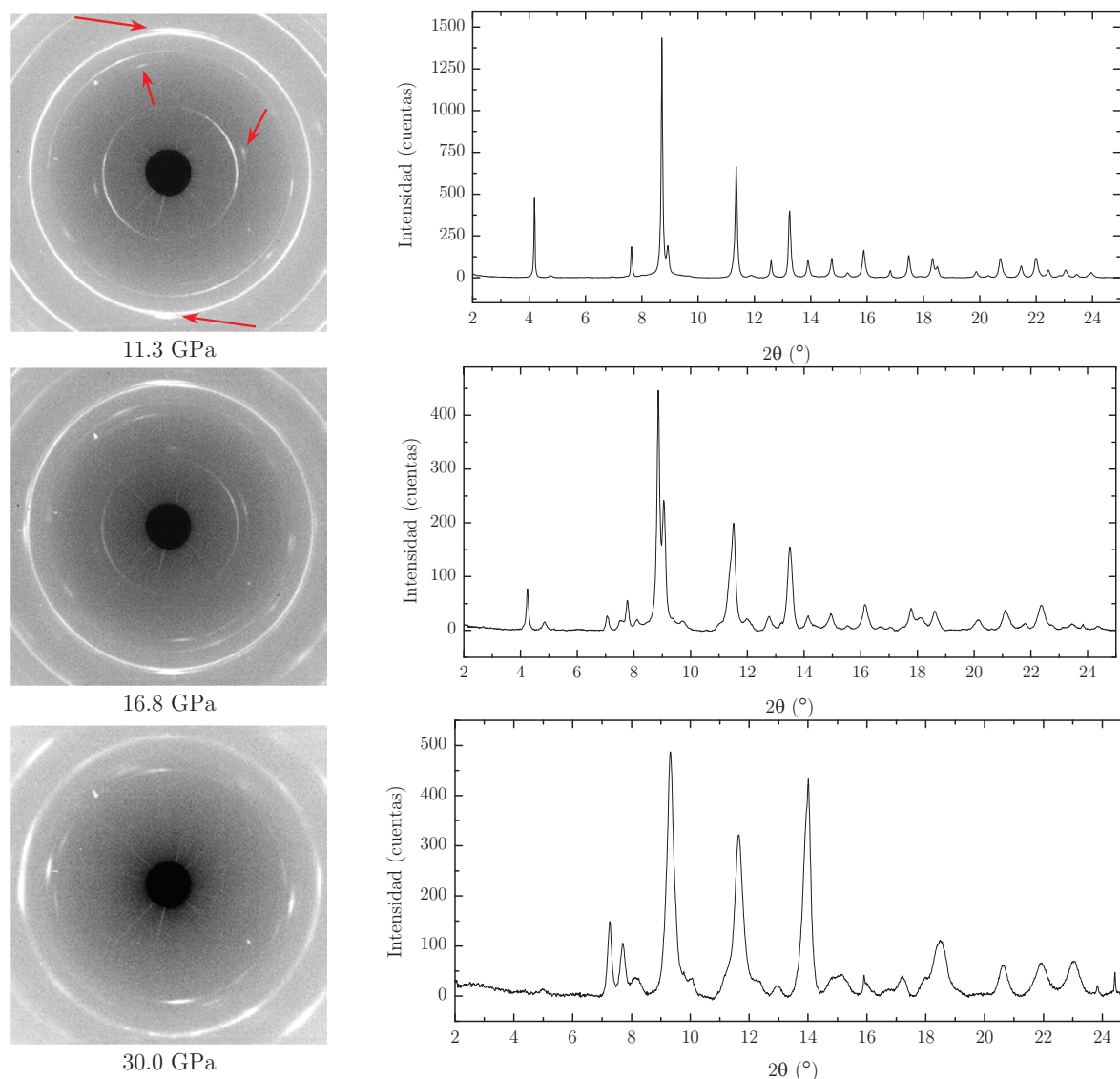


Figura 5.18. Imágenes bidimensionales del detector CCD y difractogramas integrados a diferentes presiones durante la transición de fase.

A la vista de la evolución de sufren los difractogramas al aumentar la presión, una apreciación destacable es el amplio intervalo de presiones en el que se extiende la transición de fase. Teniendo en cuenta que los primeros indicios son visibles en torno a 11.3 GPa, la aparición y desaparición de máximos de difracción ocurre lentamente y de forma paulatina, encontrando todavía cambios significativos en las intensidades relativas por encima de 20 GPa.

Otra característica importante de esta transición de fase es su carácter reversible. Al disminuir la presión, la fase 1T se recupera gradualmente, siendo la única fase presente al volver a condiciones de presión ambiente. Para comprobar la reversibilidad de la transición de fase, llevamos a cabo otro experimento adicional, empleando también He

como PTM. En este caso, la muestra de HfSe_2 se somete a ciclos sucesivos de compresión-descompresión. En la Figura 5.19 mostramos el difractograma de la muestra a presión ambiente al inicio del experimento, el difractograma a 20 GPa después de una primera compresión, y, por último, el difractograma del material recuperado después de varios ciclos sucesivos de compresión-descompresión hasta una presión máxima de 22 GPa.

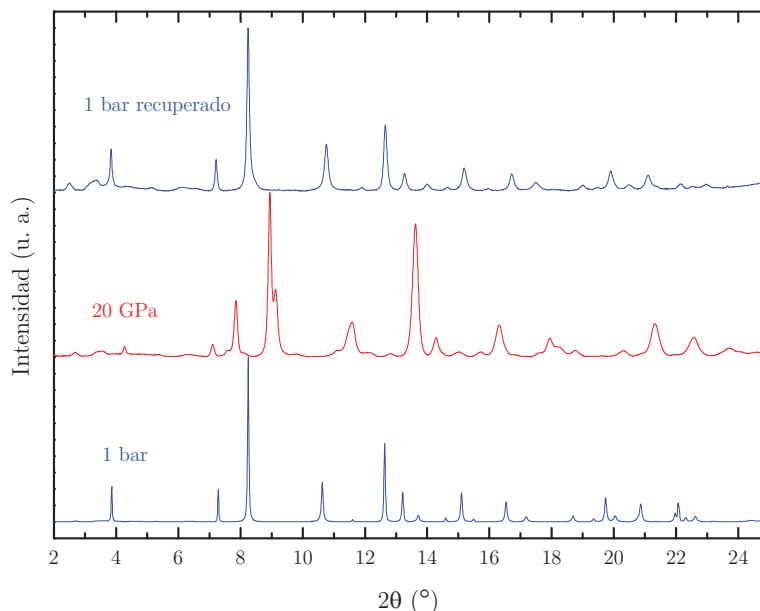


Figura 5.19. Difractogramas de la muestra de HfSe_2 a presión ambiente, 20 GPa, y recuperado a presión ambiente después de varios ciclos de compresión-descompresión hasta una presión máxima de 22 GPa.

Como puede observarse, el difractograma a presión ambiente antes y después de los ciclos sucesivos de compresión-descompresión son prácticamente similares, confirmando la reversibilidad total de la transformación de fase. El difractograma del material recuperado muestra un cierto ensanchamiento de todas las reflexiones, como consecuencia del estrés residual latente en el cristal y la ligera amorfización que ha sufrido el mismo durante los ciclos sucesivos de compresión-descompresión.

Una vez hemos analizado de forma preliminar las evidencias experimentales que demuestran la existencia de una transición de fase inducida por la presión, procedemos a buscar la posible estructura cristalográfica correspondiente a la fase de alta presión. Para ello, empleamos dos metodologías: por un lado, a partir de los datos experimentales, aplicamos los algoritmos de búsqueda de estructuras e indexación (rutinas DICVOL y TREOR) que incorpora el software Fullprof; por otro lado, empleamos los cálculos computacionales para realizar una búsqueda de fases y análisis de su estabilidad relativa

partiendo de un conjunto de estructuras posibles que se proponen en base a diferentes criterios e información bibliográfica.

En primer lugar, se utilizaron las rutinas DICVOL y TREOR con el fin de encontrar una indexación en un grupo espacial y una celda unidad que estuvieran en buen acuerdo con los datos experimentales de difracción de rayos X. La búsqueda de celdas cristalográficas dio como resultado varias soluciones posibles, todas ellas con simetrías ortorrómbicas y monoclinicas, de las cuales presentamos aquí las dos soluciones con parámetros reticulares más razonables y mejor acuerdo respecto a los datos experimentales. Es necesario indicar que las soluciones que aportan las rutinas DICVOL y TREOR están referidas al grupo espacial de mayor simetría, o grupo de Laue del sistema cristalino correspondiente ($P2/m$ en el sistema monoclinico y $Pmmm$ en el ortorrómbico), por lo que no dan como resultado un grupo espacial definitivo.

En la Figura 5.20 se muestra el difractograma de 11.3 GPa con el correspondiente ajuste de Le Bail correspondiente a las dos soluciones obtenidas en la búsqueda de estructuras. Como puede apreciarse, el ajuste basado en ambos modelos cristalográficos es muy cercano a los datos experimentales. Observando los residuales, parece que la celda monoclinica es capaz de ajustar ligeramente mejor la posición de algunas reflexiones, como por ejemplo las que están centradas a 11.3° , 13.2° , 13.9° así como todas las reflexiones por encima de 20° .

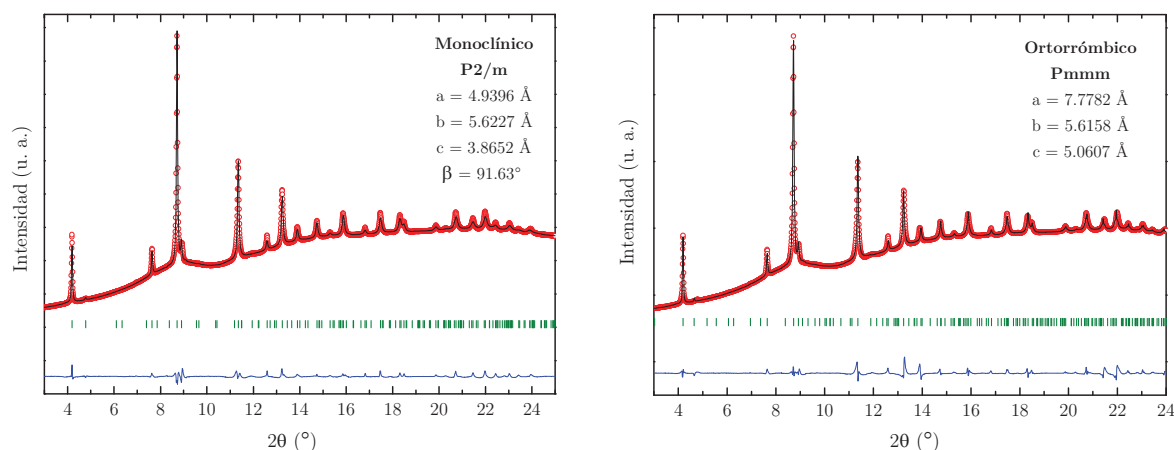


Figura 5.20. Ajustes de Le Bail del difractograma a 11.3 GPa para dos modelos estructurales propuestos.

Si tenemos en cuenta los valores de los parámetros reticulares de ambas celdas, resumidos también la Figura 5.20, el volumen de celda normalizado por número de fórmulas unidad ($Z=4$ para ambos modelos cristalográficos), sería $V/Z=26.8 \text{ \AA}^3$ para el

grupo P2/m y $V/Z=55.3 \text{ \AA}^3$ para el Pmmm. Podemos comparar estos valores con el volumen de celda de la fase 1T a la presión más alta posible antes de comenzar la transición de fase, es decir, $V/Z=62.6 \text{ \AA}^3$ a 10.7 GPa. De esta forma, el cambio de volumen para la transición 1T-P2/m sería del 57%, mientras que para la transformación 1T-Pmmm estaría en torno al 12%. Sin duda, este último valor es mucho más razonable, pues un cambio de volumen del 57% es un valor extremadamente elevado que casi carece de significado físico. No obstante, conviene recordar nuevamente que las rutinas DICVOL y TREOR dan como soluciones únicamente grupos espaciales de Laue, por lo que es probable que la celda cristalográfica real no presente los mismos valores reticulares que los calculados en la resolución del algoritmo. Por tanto, de momento, las soluciones obtenidas serán consideradas como algo meramente orientativo.

Los cálculos computacionales han sido de gran ayuda en la búsqueda de una posible estructura cristalográfica correspondiente a la fase de alta presión. Para realizar estos cálculos, en primer lugar, hemos considerado varias estructuras posibles para las cuales analizaremos su estabilidad relativa en función de la presión (o mejor dicho, volumen). Para llevar a cabo este análisis de estabilidad relativa, únicamente basta con obtener las curvas energía-volumen (E-V) de las fases que se desean comparar.

La transición estructural entre dos fases a una temperatura dada tendrá lugar cuando la energía libre de Gibbs sea la misma para ambas fases, según la siguiente definición:

$$G = E + PV - TS \quad (5.7)$$

Asimismo, hay que tener en cuenta que los cálculos computacionales desarrollados en esta Tesis se han llevado a cabo en condiciones de simulación estática, es decir, considerando $T = 0 \text{ K}$, siendo nula la energía vibracional a esta temperatura. En dichas condiciones, se cumple lo siguiente:

$$G = E + PV - TS \xrightarrow{T = 0 \text{ K}} G = E + PV = H \quad (5.8)$$

Por tanto, la transición entre las dos fases ocurre cuando la entalpía es la misma para ambas, o dicho de otra forma, la entalpía de ambas fases se iguala a la presión de transición P_{tr} . Si disponemos de las curvas E-V de las dos fases involucradas en la transición, la presión de transición se puede obtener mediante el método de la tangente común. Para ello, consideramos a la presión de transición se cumple la siguiente igualdad:

$$H_{1tr} = E_{1tr} + P_{1tr}V_{1tr} = H_{2tr} = E_{2tr} + P_{2tr}V_{2tr} \quad (5.9)$$

donde V_{1tr} y V_{2tr} son los volúmenes de la fase 1 y 2 a la presión de transición y E_{1tr} y E_{2tr} son las correspondientes energías. De esta forma, la presión de transición se obtiene inmediatamente:

$$P_{tr} = -\frac{E_{1tr} - E_{2tr}}{V_{1tr} - V_{2tr}} \quad (5.10)$$

Evidentemente, el éxito de este análisis pasa por escoger adecuadamente las estructuras propuestas como candidatas en la transición de fase, pues únicamente evaluamos la estabilidad relativa de las diferentes fases, pero no se predice ninguna estructura nueva. En el caso que nos ocupa, para escoger un conjunto de estructuras entre las que pudiera encontrarse la fase de alta presión, nos hemos basado en la bibliografía disponible para una transición de fase similar en el caso del TiS₂. Teniendo en cuenta que el Ti pertenece al mismo grupo que el Hf, y que consecuentemente, el polimorfo más estable del TiS₂ en condiciones ambiente también es la fase 1T, parece bastante lógico considerar que este sistema puede servir como referencia en la búsqueda de posibles estructuras de alta presión. Experimentalmente, el TiS₂ sufre una transición de fase estructural inducida por la presión en torno a 20.7 GPa, tal y como observó experimentalmente Aksoy [9]. Sin embargo, experimentalmente no pudo resolverse la estructura de la fase de alta presión del TiS₂, y hubo que esperar hasta un estudio teórico para determinar que la transición sería desde el polimorfo 1T a una fase tipo cotunnita [10]. En dicho estudio, Yu *et al* exploran diferentes estructuras cristalográficas derivadas o relacionadas con estructuras laminares de óxidos de metales de transición. Basándonos en este estudio, en nuestro caso hemos propuesto varias estructuras cristalinas, incluyendo algunas estructuras estudiadas por Yu, así como otras fases diferentes elegidas según nuestro criterio. Concretamente, hemos elegido algunos polimorfos estructurales adoptados por diferentes TMDs, tales como el 2H_a (P6₃/mmc), 2H_c (P6₃/mmc), 3R (R3m), además del 1T. Asimismo, también hemos analizado otras estructuras como la cotunnita (Pnam), la baddeleyita (P2₁/c), la fase tetragonal del MoSi₂ (I4/mmm), y otras dos estructuras monoclinicas con simetrías P2/c y C2/m.

La Figura 5.21 muestra las curvas E-V de todas las estructuras estudiadas computacionalmente. Una primera inspección permite corroborar que, a presión cero, la fase más estable corresponde al polimorfo 1T, lo cual está en perfecto acuerdo con las evidencias experimentales. Teniendo en cuenta que en la Figura 5.21 estamos comparando

curvas E-V con el fin de encontrar una posible estructura de alta presión, un requisito imprescindible es que dicha estructura presente su mínimo de energía a presión cero localizado a un volumen siempre más pequeño que el volumen de la fase 1T, pues la transición de fase debe conllevar una reducción de volumen. De ente todas las estructuras simuladas, únicamente la estructura baddeleyita y cotunnita cumplen esta condición, por lo que el resto son descartadas como fases de alta presión.

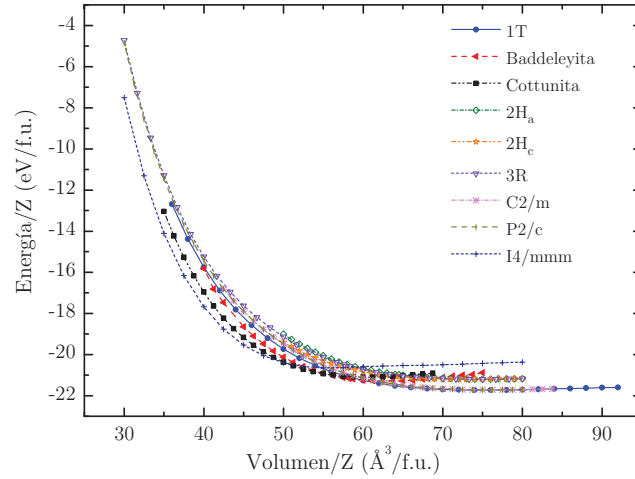


Figura 5.21. Curvas E-V calculadas para diferentes estructuras que se proponen para la asignar la fase de alta presión del HfSe_2 .

El análisis comparativo de las fases 1T, baddeleyita y cotunnita puede hacerse a través de la Figura 5.22, donde se muestran las curvas E-V exclusivamente para estas tres estructuras. La estabilidad relativa de estas estructuras puede discutirse fácilmente localizando el mínimo de energía para cada curva.

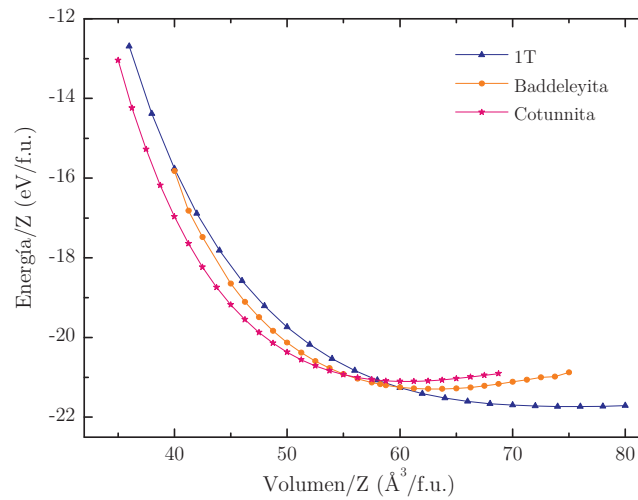


Figura 5.22. Curvas E-V para las estructuras 1T, baddeleyita y cotunnita.

Como ya se ha comentado, la fase 1T presenta la mayor estabilidad a presión cero, situando el mínimo de energía de la curva E-V en torno a 76 Å³/f.u. Si a partir de este valor nos desplazamos hacia volúmenes más pequeños buscando la siguiente estructura en orden de estabilidad, encontramos que la estructura baddeleyita presenta su mínimo de energía a presión cero con un volumen de 63 Å³/f.u. Por último, la estructura cotunnita presenta un volumen de equilibrio de 60 Å³/f.u., muy cercano al mínimo de la baddeleyita, pero ligeramente inferior. Por todo ello, podemos concluir que al comprimir la fase 1T y reducir su volumen, esta fase transitará previsiblemente hacia la estructura baddeleyita a la presión de transición P_{tr} . La transición 1T-cotunnita ocurriría una presión de transición mayor, y además, la fase cotunnita presenta una estabilidad relativa inferior (véase que la curva E-V de la cotunnita presenta valores de energía superiores a los de la curva asociada a la baddeleyita).

Comparando nuestros resultados con el estudio sistemático realizado para el 1T-TiS₂, se comprueba que las estructuras de alta presión propuestas a partir de nuestros cálculos resultan bastante razonables. En el caso del 1T-TiS₂, la fase de alta presión más estable es la cotunnita, aunque la baddeleyita exhibe también una estabilidad relativa cercana. Sin duda, el hecho de sustituir el metal, cambiando Ti por Hf, o cambiar el S por Se, lo cual es aún más importante de cara a modular las interacciones interlaminares, puede justificar el hecho de que la fase más estable a alta presión sea cotunnita o baddeleyita en cada caso, partiendo de la premisa de que ambas estructuras presentan estabilidades relativas muy próximas.

Para terminar de describir computacionalmente la transición de fase 1T-baddeleyita (transición 1T-B, de ahora en adelante), en la Figura 5.23 se muestran las curvas E-V para las dos fases involucradas en dicha transición. Mediante el método de la tangente común, comentado anteriormente, estimaremos la presión de transición teórica, P_{tr} . En la Figura 5.23 se han indicado las coordenadas de los puntos de corte de la recta tangente común a ambas curvas. La presión de transición, obtenida directamente a través de la pendiente de la tangente según la ecuación (5.10), presenta un valor de 10.2 GPa, con una variación de volumen a dicha presión del 7.3%. Este resultado es muy satisfactorio, pues se aproxima francamente bien a las observaciones experimentales que muestran los primeros indicios de la transición en torno a 11 GPa. No obstante, es conveniente recordar que normalmente, las transiciones de fase sólido-sólido inducidas por presión se detectan en el laboratorio a una presión superior de la presión de transición termodinámica (P_{tr}). Este comportamiento está relacionado con una velocidad de conversión entre fases suficientemente pequeña, asociada a la existencia de barreras

energéticas que han de superarse para que ocurra el reordenamiento atómico durante la transición.

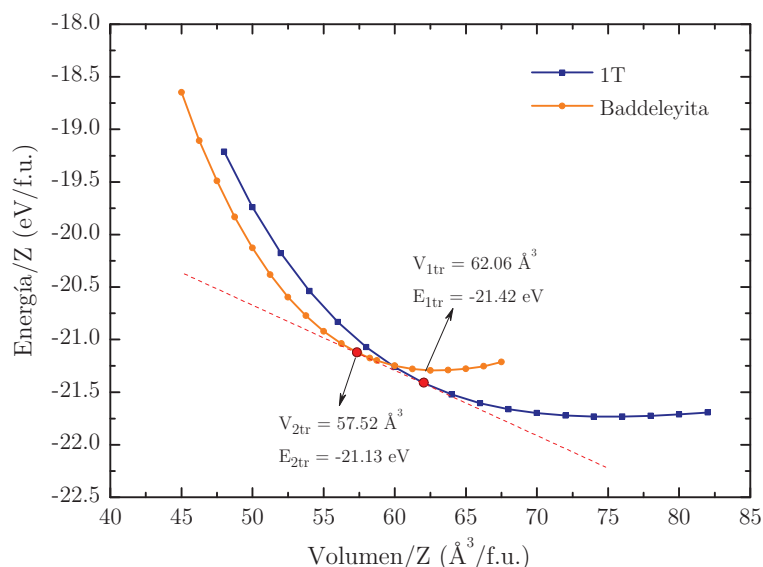


Figura 5.23. Determinación de la presión de transición 1T-B a través del método de la tangente común.

Para concluir, se resumen en la Tabla 5.2 los parámetros reticulares y las posiciones atómicas correspondientes a la estructura baddeleyita de la fase de alta presión del HfSe_2 . Como se puede observar, tanto el átomo de metal como los átomos de calcógeno ocupan la posición de máxima multiplicidad (4e) del grupo $P2_1/c$, tal y como ocurre en otros sólidos que presentan el mismo tipo estructural.

Tabla 5.2. Parámetros estructurales correspondientes a la fase de alta presión del HfSe_2 con estructura tipo baddeleyita, perteneciente al grupo espacial $P2_1/c$.

Parámetros de red	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V/Z (Å³/f.u.)
	5.2021	6.6395	6.7815	94.03	58.41
Posiciones atómicas	x	y	z	f _{occ}	
Hf (4e)	0.3310	0.5446	0.6965	1	
Se (4e)	0.1466	0.8796	0.8252	1	
Se (4e)	0.3393	0.3056	0.0078	1	

5.4 Bibliografía

- [1] G. Mirabelli, C. McGeough, M. Schmidt, E. K. McCarthy, S. Monaghan, I. M. Povey, M. McCarthy, F. Gity, R. Nagle, G. Hughes, A. Cafolla, P. K. Hurley & R. Duffy. “Air sensitivity of MoS₂, MoSe₂, MoTe₂, HfS₂, and HfSe₂”. *J. Appl. Phys* 120, **2016**, 125102.
- [2] M. J. Mleczko, C. Zhang, H. R. Lee, H. -H. Kuo, B. Magyari-Köpe, R. G. Moore, Z. -X. Shen, I. R. Fisher, Y. Nishi & E. Pop. “HfSe₂ and ZrSe₂: Two-dimensional semiconductors with native high- κ oxides”. *Sci. Adv.* 3, **2017**, 1-9.
- [3] S. Ravy , C. Laulhé, J. P. Itié, P. Fertey, B. Corraze, S. Salmon & L. Cario. “High-pressure X-ray diffraction study of 1T-TaS₂”. *Physica B* 407, **2012**, 1704-1706.
- [4] T. Ritschel, J. Trinckauf, G. Garbarino, M. Hanfland, M. v. Zimmermann, H. Berger, B. Büchner & J. Geck. “Pressure dependence of the charge density wave in 1T-TaS₂ and its relation to superconductivity”. *Phys. Rev. B* 87, **2013**, 125135.
- [5] Y. Fenga, J. Wangb, R. Jaramillo, J. van Wezeld, S. Haravifarda, G. Srajera, Y. Liue, Z. -A. Xuf, P. B. Littlewoodg & T. F. Rosenbaumb. “Order parameter fluctuations at a buried quantum critical point”. *PNAS* 8, **2012**, 7224-7229.
- [6] Y. Lv, Z. Zhang, Y. Lai, J. Li & Y. Liu. “Formation mechanism for planes (011) and (001) oriented Mg(OH)₂ films electrodeposited on SnO₂ coating glass”. *Crys. Eng. Comm.* 13, **2011**, 3848-3851.
- [7] N. G. Wright, R. J. Nelmes, S. A. Belmonte & M. I. McMahon. “Observation and modelling of preferred orientation in two-dimensional powder patterns”. *J. Synchrotron Rad.* 3, **1996**, 112-119.
- [8] <http://11bm.xray.aps.anl.gov/absorb/absorb.php>
- [9] R. Aksoy, E. Selvi, R. Knudson & Y. Z. Ma. “A high pressure x-ray diffraction study of titanium disulfide”. *J. Phys. Condens. Matter.* 21, **2009**, 025403.
- [10] F. Yu, J. -X. Sun & Y. -H. Zhou. “The high-pressure phase transition of TiS₂ from first-principles calculations”. *Solid State Sciences* 12, **2010**, 1786-1790.

Capítulo 6. Estructura electrónica del HfSe_2 a alta presión

Una vez conocido el comportamiento de la estructura cristalográfica del HfSe₂ bajo presión, a lo largo de este capítulo nos centraremos en el comportamiento de su estructura electrónica. Como ya se ha mencionado anteriormente (véase secciones 2.1.2., 2.1.3 y 4.2.), gran parte del interés generado por los TMDs es consecuencia de sus propiedades electrónicas como semiconductores. Aprovechando esta circunstancia, algunos trabajos recientes de la literatura apuntan hacia el uso de la presión como una estrategia muy eficaz para modular el comportamiento electrónico de sistemas MX₂ y relacionados, a través de la búsqueda de posibles transiciones electrónicas del tipo semiconductor-metal (SC-M) [1,2,3,4,5].

En cuanto al caso que presentamos en esta Tesis, el 1T-HfSe₂, en este capítulo confirmaremos que el uso de la presión constituye una estrategia poderosa para modificar las propiedades electrónicas de este material. Para ello, expondremos primeramente los resultados experimentales obtenidos mediante espectroscopía de absorción óptica, comentando a continuación los cálculos computacionales DFT de la estructura de bandas.

6.1. Espectroscopía de absorción del HfSe₂ a alta presión

La realización de experimentos de absorción óptica en celdas DAC nos ha permitido determinar la evolución del *gap* indirecto $\Gamma_2^- \rightarrow M_1^+$ en función de la presión para el 1T-HfSe₂. Una muestra de monocristal, con un espesor inicial de 80 μm , fue introducida en una celda DAC empleando aceite de silicona como PTM. Siguiendo la metodología experimental descrita en el apartado 3.4.2. de esta Tesis, hemos podido adquirir espectros de absorción óptica en la región del visible y el infrarrojo cercano hasta una presión máxima de 12.5 GPa. En la Figura 6.1 muestra una fotografía de la muestra en el interior de la DAC a una presión en torno a 6 GPa.

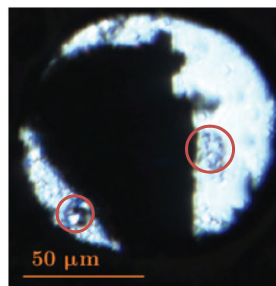


Figura 6.1. Fotografía tomada en el microscopio óptico. Se observa el cristal de 1T-HfSe₂ situado en el agujero del *gasket*. Se indican también los granos de rubí empleados como sensores de presión.

A continuación, en la Figura 6.2 se muestran los espectros de absorción óptica obtenidos a diferentes presiones. Es importante señalar que, a diferencia del espectro a presión ambiente fuera de la DAC mostrado en la sección 4.2 (Figura 4.11), en este caso no se representa el coeficiente de absorción, $\alpha(h\nu)$, sino la densidad óptica (OD), en función de la energía. La densidad óptica se define como una relación logarítmica entre I_0 (intensidad de la radiación incidente) e I (intensidad de la radiación transmitida por la muestra), tal y como expresa la siguiente ecuación, donde T es la transmitancia.

$$OD = -\log T = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (6.1)$$

El cálculo exacto del coeficiente de absorción a través de la ley de Lambert-Beer requiere conocer las dimensiones de la muestra (en concreto el espesor, relacionado con el camino óptico de la radiación). Durante un experimento de absorción a alta presión, es muy complicado tener una medida exacta del espesor de la muestra para cada valor de presión, por lo que resulta más adecuado expresar en el eje de ordenadas la OD, magnitud directa que se obtiene en el experimento. En cualquier caso, esto no afecta al análisis de los resultados ni a la determinación cuantitativa del *gap* indirecto.

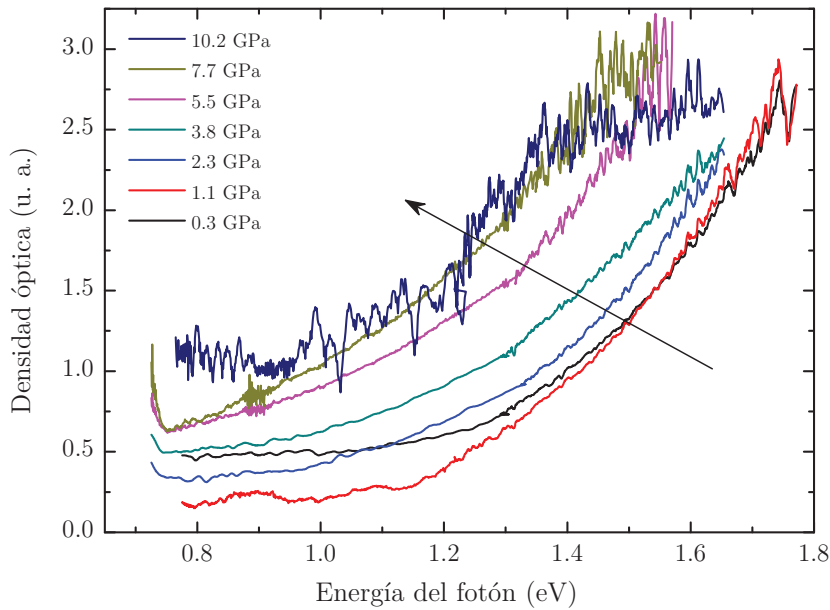
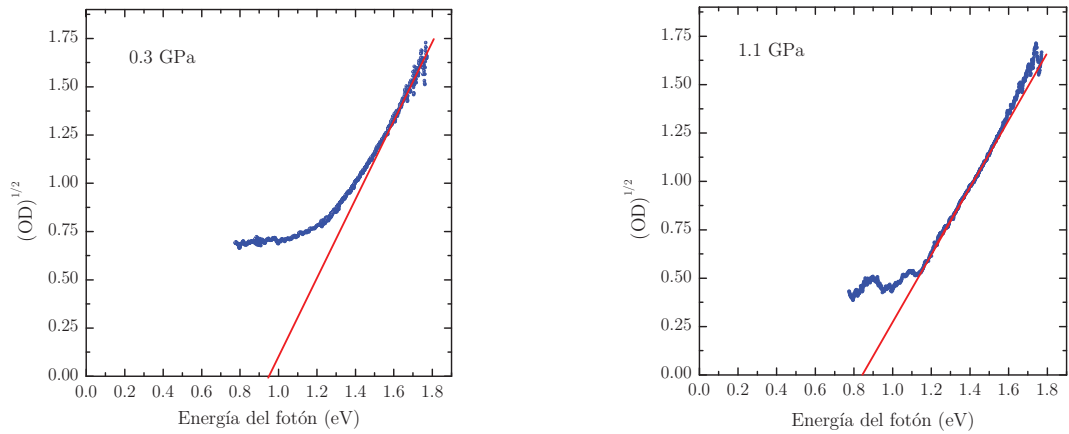


Figura 6.2. Espectros de absorción óptica en la región del visible y el infrarrojo cercano adquiridos a diferentes presiones para el 1T-HfSe₂.

Una primera conclusión que puede extraerse al observar los espectros mostrados en la Figura 6.2 hace referencia al desplazamiento del frente de absorción hacia menores energías, tal y como indica de forma esquemática el sentido de la flecha señalada en la gráfica. Asimismo, por encima de 10.2 GPa (presión del último espectro mostrado en la

Figura 6.2), la intensidad de la radiación transmitida por la muestra es extremadamente débil, lo cual dificulta enormemente su detección. El aumento en el ruido de la señal registrada está asociado a una disminución considerable de la señal transmitida por la muestra (nótese que la OD está definida por una escala logarítmica; $OD = 3$ implica una transmitancia = 0.001, lo cual indica que el ruido instrumental y la señal de la muestra son equiparables en magnitud). En definitiva, estas evidencias ponen de manifiesto la elevada absorción óptica que presenta el 1T-HfSe₂ por encima de 10.2 GPa en todo el intervalo espectral estudiado. Esta observación es de gran importancia, porque la saturación de la absorción en el espectro visible-IR es síntoma del solapamiento entre la VBM y la CBM, asociado a una posible metalización del sistema, al igual que sucede en otros estudios con TMDs basados en medidas de absorción óptica [2].

Para confirmar el efecto de la presión sobre la estructura electrónica del 1T-HfSe₂, hemos determinado la evolución con la presión del *gap* indirecto a partir de los espectros de absorción, siguiendo el mismo procedimiento de extrapolación ya indicado en la sección 4.2 de esta Tesis. En la Figura 6.3 se recogen las extrapolaciones realizadas a las distintas presiones estudiadas. El valor del *gap* indirecto viene dado directamente por el corte de la extrapolación lineal con el eje de abscisas, es decir, cuando se cumple la condición $(OD)^{1/2} = 0$. En el caso del espectro registrado a 10.2 GPa, la débil señal transmitida por la muestra dificulta el análisis de los datos. No obstante, se ha podido realizar una extrapolación de un intervalo próximo a la linealidad con suficiente precisión.



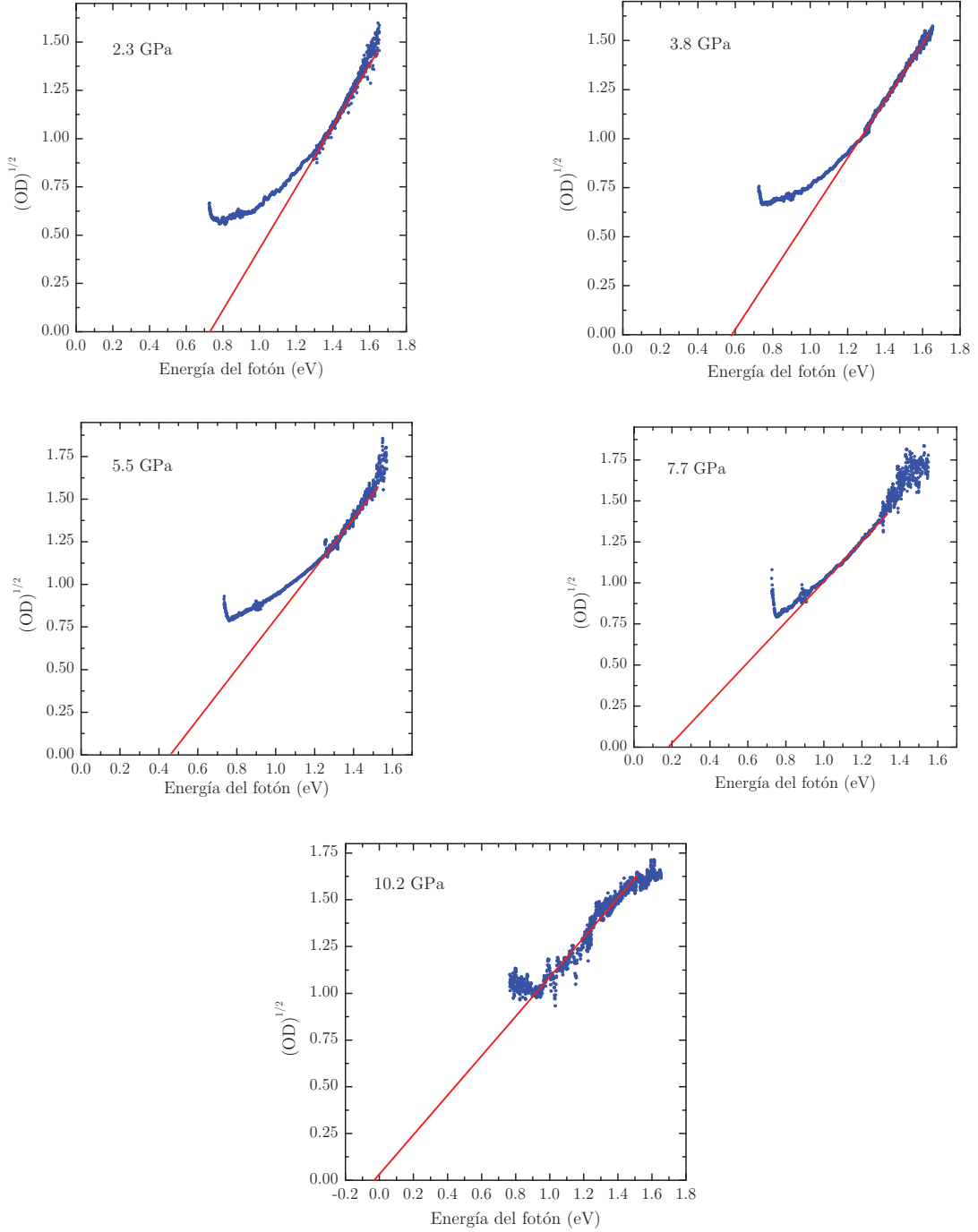


Figura 6.3. Extrapolación lineal realizada para la determinación del *gap* indirecto del 1T-HfSe₂ a diferentes presiones.

El análisis de los resultados obtenidos mediante este tratamiento confirma que el *gap* indirecto $\Gamma_2^- \rightarrow M_1^+$ del 1T-HfSe₂ disminuye gradualmente su valor con una relación aproximada de 0.1 eV/GPa, colapsando por completo en torno a 10.2 GPa, tal y como se representa en la Figura 6.4. Sin duda, este resultado experimental es de gran importancia, pues pone en evidencia la metalización del sólido inducida por presión.

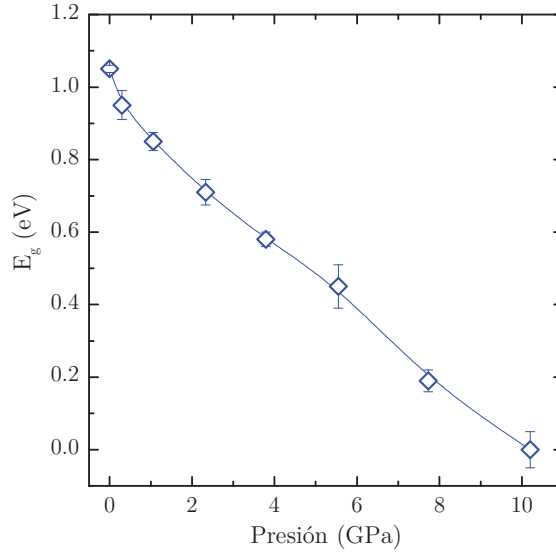


Figura 6.4. Evolución experimental del *gap* indirecto del 1T-HfSe₂ en función de la presión.

Antes de discutir con más detalle sobre el fenómeno de la metalización en el 1T-HfSe₂, expondremos los resultados teóricos obtenidos mediante el cálculo computacional de la estructura de bandas.

6.2. Estructura de bandas del 1T-HfSe₂ bajo presión

Como continuación de los cálculos DFT llevados a cabo a presión ambiente (presentados en el capítulo 4), hemos extendido el cálculo de la estructura de bandas a diferentes presiones, hasta una presión máxima de 13 GPa, con el fin de confirmar las evidencias experimentales encontradas hasta el momento. En concreto, hemos empleado en primer lugar los funcionales PBE y opt88-vdW para calcular la estructura del sólido a diferentes presiones y tener una estimación de la evolución del *gap* indirecto. Posteriormente, el funcional híbrido PBE0 con un 10% de Fock se ha utilizado para calcular con mayor exactitud el valor teórico del *gap*.

En la Figura 6.5 se muestran algunos de los diagramas de bandas calculados a diferentes presiones con el funcional opt88-vdW. Para analizar cómo afecta la evolución de la estructura de bandas al *gap* indirecto, centraremos la atención en la VBM y la CBM, ambas resaltadas en la Figura 6.5.

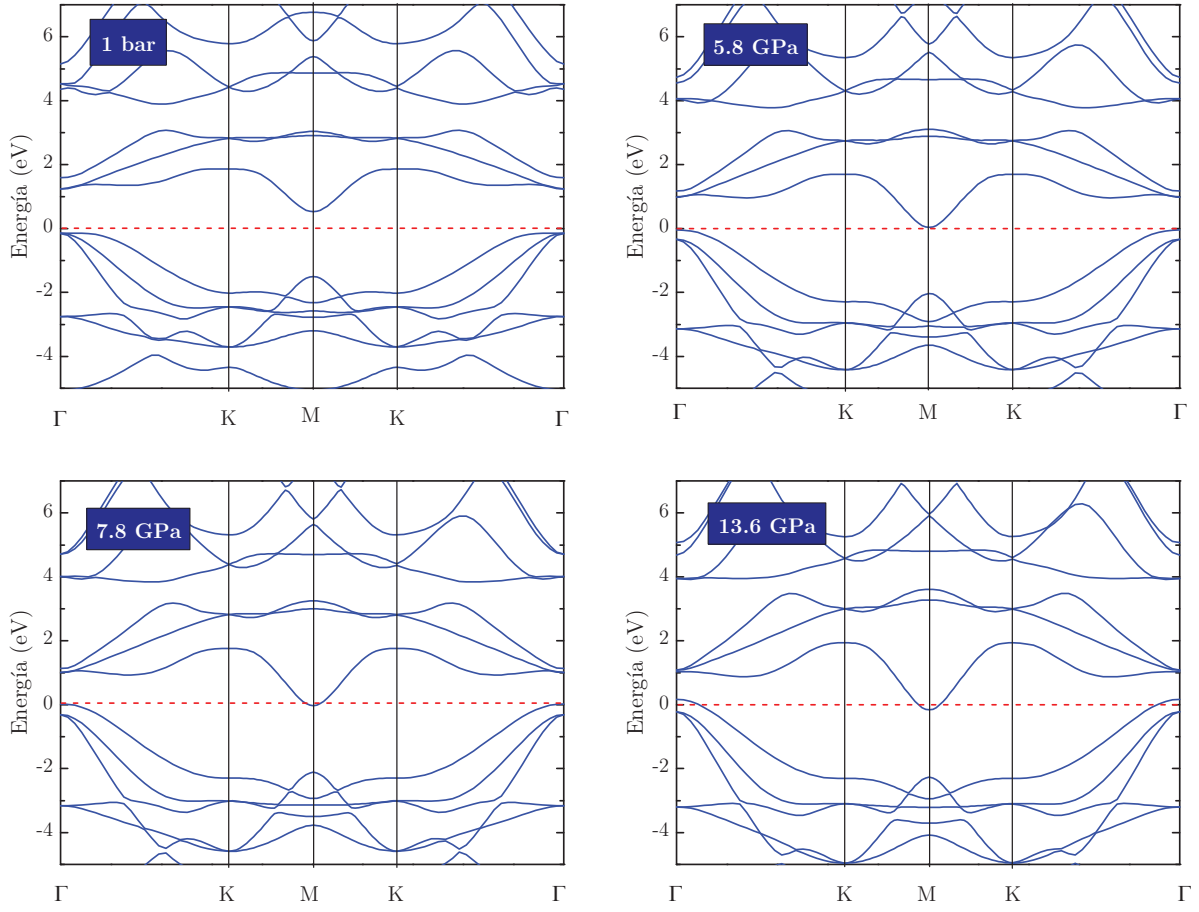


Figura 6.5. Selección de varios diagramas de bandas calculados (opt88-vdW) para el 1T-HfSe₂ a diferentes presiones.

A presión ambiente, la diferencia de energía entre la VBM y CBM es de 0.67 eV, referenciada según la transición indirecta $\Gamma_2^- \rightarrow M_1^+$ y calculada con el funcional opt88-vdW. Al aumentar la presión, la diferencia de energía entre las dos bandas se reduce significativamente, alcanzando a 5.8 GPa un valor de 0.07 eV. A una presión de 7.8 GPa, el colapso del *gap* indirecto ya se observa claramente, presentando por tanto comportamiento metálico. Para visualizar este fenómeno con más detalle, la Figura 6.6 muestra la evolución de la VBM y CBM para todas las presiones calculadas.

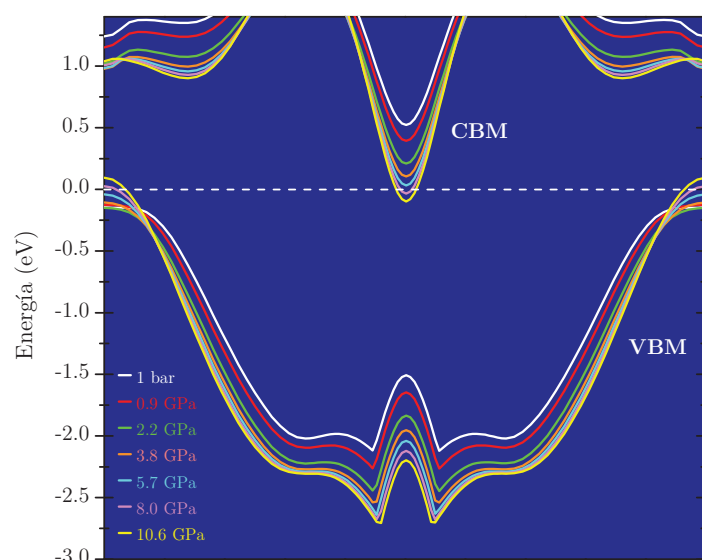


Figura 6.5. Evolución con la presión de la VBM y CBM calculadas con el funcional opt88-vdW.

Según estos cálculos, la presión a la que se observa la metalización del 1T-HfSe₂ estaría aproximadamente entre 7 y 8 GPa. Sobre este resultado, es interesante destacar varias ideas. Aunque los cálculos teóricos predicen la transición SC-M a una presión inferior a la observada experimentalmente, es necesario tener en cuenta la diferencia inicial en el valor del *gap* entre experimento y teoría. Mientras que el valor experimental a presión ambiente es 1.05 eV, el funcional opt88-vdW da como resultado un *gap* de 0.67 eV, lo cual supone una diferencia aproximada de 0.4 eV. En cuanto a la evolución teórica de la estructura de bandas, es posible observar que el *gap* indirecto se reduce según una relación de 0.1 eV/GPa, similar a la encontrada experimentalmente. Por tanto, es importante resaltar que la teoría y experimento predicen comportamientos similares, y que la diferencia en la presión de metalización se debe únicamente al error de cálculo en el *gap* inicial a presión ambiente.

Como ya se puso de manifiesto en la sección 4.2 de esta memoria, el funcional híbrido PBE0 con un 10% de Fock ha demostrado ser capaz de predecir un valor de *gap* teórico a presión ambiente muy cercano al resultado experimental. Partiendo de esta circunstancia, hemos empleado este funcional para recalcular de manera más exacta la evolución del *gap* indirecto con la presión. El resultado de este cálculo se muestra en la Figura 6.6, junto con los valores teóricos proporcionados por los funcionales PBE y opt88-vdW así como los datos experimentales.

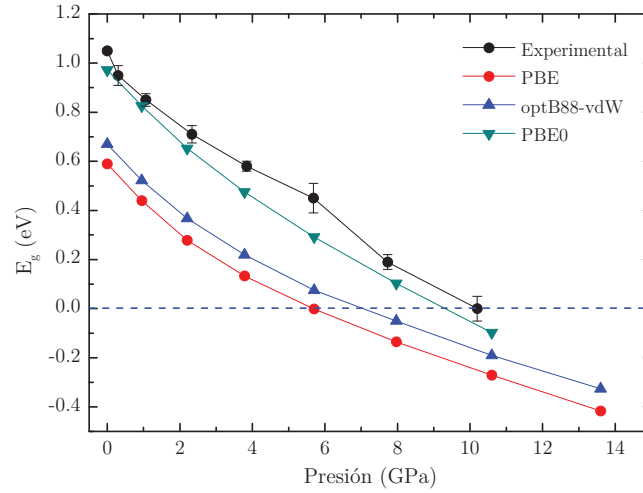


Figura 6.6. Evolución del *gap* indirecto del 1T-HfSe₂ con la presión. Se recogen los resultados experimentales, determinados a partir de los espectros de absorción óptica, así como los valores teóricos calculados con diferentes funcionales.

Los resultados recogidos en la Figura 6.6 resumen una de las conclusiones más importantes de esta Tesis Doctoral, la metalización del 1T-HfSe₂ inducida por presión. En la sección anterior ya se postuló experimentalmente esta idea, que ahora la teoría ayuda a confirmar. Los funcionales PBE y opt88-vdW permiten describir con gran acuerdo respecto al experimento la evolución del *gap* indirecto con la presión, aunque existe una diferencia de 0.4 eV en los valores absolutos de energía. Asimismo, se comprueba que el funcional híbrido PBE0 es capaz de reproducir con gran acierto no solo la tendencia de los datos experimentales, sino también los valores absolutos, confirmando por tanto que la transición SC-M existe en el 1T-HfSe₂ en torno a 10 GPa.

La metalización del 1T-HfSe₂ inducida por presión representa un hecho muy significativo en cuanto a la modulación de las propiedades electrónicas dentro de la familia de los TMDs. En primer lugar, la presión se consolida una vez más como una magnitud extremadamente eficaz para alterar las propiedades electrónicas de estos sólidos. En este sentido, algunos estudios similares realizados con otros TMDs semiconductores indican incluso que la única estrategia experimental para lograr una transición al estado metálico es mediante la aplicación de altas presiones.

La transición SC-M en el 1T-HfSe₂ es particularmente interesante, pues ocurre a la presión más baja observada hasta el momento dentro de la familia de compuestos MX₂. La Tabla 6.1 resume algunos aspectos relacionados con la metalización bajo presión en diferentes TMDs. Como puede observarse, la presión de metalización (P_M) es

sustancialmente menor en el 1T-HfSe₂ que en el resto de TMDs estudiados, a pesar de tener valores de *band gap* parecidos a presión ambiente ($E_{g,0}$, todos ellos indirectos). Como ya hemos visto a lo largo de este capítulo, el fenómeno de la metalización tiene su origen en el solapamiento de la BVM y CBM. Es interesante recordar que estas bandas presentan una gran contribución por parte de los orbitales $4p$ del Se y $5d$ del Hf. Al aumentar la presión, se ha demostrado que la contribución de los orbitales p_z del calcógeno y d_{z^2} , d_{xz} y d_{yz} del metal en la BVM y BCM se hace más importante, disminuyendo a su vez la participación de los orbitales p_x y p_y del calcógeno y d_{xy} y $d_{x^2-y^2}$ del metal. En definitiva, los orbitales con densidad electrónica dirigida a lo largo de la dirección z incrementan su aportación en la densidad de estados de la VBM y CBM. Este hecho no es casual, pues como consecuencia de la anisotropía propia de los sistemas MX₂, la presión afecta especialmente al espaciado interlamilar (eje c), propiciando un mayor solapamiento entre los orbitales dirigidos a lo largo de esa dirección y un fortalecimiento de las interacciones no covalentes. Este solapamiento efectivo es el que finalmente genera una estabilización adicional de la CBM y un incremento de energía en la VBM, dando pie por tanto al cierre del *band gap* y la metalización del sólido.

Tabla 6.1. Resumen de los valores de *gap* a presión ambiente ($E_{g,0}$), presión de metalización (P_M), módulo de compresibilidad (B_0) y relación dE_g/dP para diferentes TMDs.

MX ₂	$E_{g,0}$ (eV)	P_M (GPa)	B_0 (GPa)	dE_g/dP (meV/GPa)
MoS ₂ [1]	1.2	19	57	-44
MoSe ₂ [2]	1.1	40	62	-40
WS ₂ [3]	1.3	22	61	-37
WSe ₂ [4]	1.2	44	72	-34
ReS ₂ [5]	1.4	90	23	-16
HfSe ₂	1.05	10	36	-100

Es interesante resaltar que la metalización de los TMDs está condicionada principalmente por la compresibilidad del sólido, y en particular, por su compresibilidad lineal a lo largo de la dirección c . En la Tabla 6.1 se recogen los valores del módulo de compresibilidad encontrados en la bibliografía para los diferentes TMDs. Aunque idealmente el parámetro para establecer una comparación rigurosa sería la compresibilidad lineal $\kappa_T(c)$, en la bibliografía únicamente están disponibles los valores del módulo de compresibilidad B_0 , que a efectos estimativos, sirven también para establecer una comparativa entre el comportamiento de los diferentes sólidos. Es interesante apreciar

que en líneas generales, los materiales más compresibles (valor de B_0 más pequeño) alcanzan la metalización a presiones más bajas, siendo el 1T-HfSe₂ el máximo exponente de esta tendencia. Una excepción es el ReS₂, donde las interacciones no covalentes entre láminas son prácticamente inexistentes, y presenta una fenomenología bastante distinta a otros TMDs (de hecho, la fase de ReS₂ que presenta un B_0 de 23 GPa tan solo es estable hasta 0.1 GPa, encontrando por encima de dicho valor varias transiciones de fase sucesivas a otras estructuras con compresibilidades diferentes).

Otra prueba que indica la relación que existe entre la compresibilidad de los sólidos MX₂ y la evolución de su estructura electrónica es la relación dE_g/dP . Teniendo en cuenta el *gap* indirecto a presión ambiente $E_{g,0}$, hemos estimado esta relación suponiendo una tendencia lineal del *gap* con la presión (aunque la tendencia no siempre es lineal, esta aproximación es válida simplemente para estimar una evolución aproximada del *gap* con la presión). Como puede observarse en la Tabla 6.1, el 1T-HfSe₂ nuevamente destaca como el material con un coeficiente dE_g/dP considerablemente mayor.

Por último, otra cuestión interesante en cuanto a la metalización de los TMDs inducida por presión, es el acoplamiento entre la transición electrónica y una posible transición estructural. Este aspecto es muy controvertido, encontrado enfoques diferentes en la literatura. En algunos sistemas, como el MoS₂, WS₂ y WSe₂, se ha demostrado que la transición electrónica SC-M está acompañada de una transición de fase isoestructural. Estas transiciones están asociadas a un fenómeno de deslizamiento entre láminas (*layer sliding*), generando transformaciones isoestructurales entre polimorfos 2H_a y 2H_c, generalmente. Sin embargo, en el caso del MoSe₂, la metalización ocurre sin encontrar ninguna evidencia de transformación de fase, ni siquiera isoestructural. Los autores del estudio justifican este hecho atribuyendo a los seleniuros una mayor fortaleza de las interacciones no covalentes, consecuencia de una mayor deslocalización de la densidad electrónica en los orbitales 4*p* del Se²⁻ respecto a los 3*p* del S²⁻. Sin embargo, este razonamiento parece no ser válido cuando se analiza el comportamiento de relativo de WS₂ y WSe₂, donde ambos sólidos muestran transformaciones estructurales con la presión.

En cuanto al 1T-HfSe₂, y tal como se ha demostrado en el capítulo anterior, existe una transformación de fase de primer orden, donde la estructura cristalográfica se modifica fuertemente. Asimismo, el régimen de presiones donde ocurre la transición estructural, observada en torno a 11.3 GPa, indica que existe una correlación con la transición electrónica encontrada aproximada a 10 GPa. Como conclusión, cabe señalar la importancia de estos resultados, pues sitúan al 1T-HfSe₂ en una posición excepcional,

donde la P_M es sustancialmente inferior al resto de materiales dentro de la misma familia, y, además, por primera vez en estos compuestos, se encuentra una relación directa entre la transición electrónica y una transformación estructural de primer orden

6.3 Bibliografía

- [1] A. P. Nayak, S. Bhattacharyya, J. Zhu, J. Liu, X. Wu, T. Pandey, C. Jin, A. K. Singh, D. Akinwande & J. -F. Lin. “Pressure-induced semiconducting to metallic transition in multilayered molybdenum disulphide”. *Nat. Commun.* 5, **2014**, 3731.
- [2] Z. Zhao, H. Zhang, H. Yuan, S. Wang, Y. Lin, Q. Zeng, G. Xu, Z. Liu, G. K. Solanki, K. D. Patel, Y. Cui, H. Y. Hwang & W. L. Mao. “Pressure induced metallization with absence of structural transition in layered molybdenum diselenide”. *Nat. Commun.* 6, **2015**, 7312.
- [3] A. P. Nayak, Z. Yuan, B. Cao, J. Liu, J. Wu, S. T. Moran, T. Li, D. Akinwande, C. Jin & J. -F. Lin. “Pressure-modulated conductivity, carrier density, and mobility of multilayered tungsten disulfide”. *ACS Nano* 9, **2015**, 9117-9123.
- [4] X. Wang, X. Chen, Y. Zhou, C. Park, C. An, Y. Zhou, R. Zhang, C. Gu, W. Yang & Z. Yang. “Pressure-induced iso-structural phase transition and metallization in WSe₂”. *Scientific Reports* 7, **2017**, 46694.
- [5] D. Zhou, Y. Zhou, C. Pu, X. Chen, P. Lu, X. Wang, C. An, Y. Zhou, F. Miao, C. -H. Ho, J. Sun, Z. Yang & D. Xing. “Pressure-induced metallization and superconducting phase in ReS₂”. *Quantum materials* 19, **2017**, 1-7.

Capítulo 7. Vibraciones del HfSe_2 a alta presión

En este último capítulo de resultados, estudiaremos el efecto de la presión sobre las vibraciones del HfSe_2 . Para ello, tomaremos como punto de partida el análisis detallado de la estructura vibracional que se ha realizado en la sección 4.3 de esta Tesis.

En primer lugar, analizaremos de forma cualitativa los cambios producidos por la presión en los espectros Raman del HfSe_2 , identificando las evidencias experimentales asociadas a la compresión de la fase 1T y la transición de fase estructural y la metalización del sólido. A continuación, abordaremos un estudio pormenorizado de las vibraciones del 1T- HfSe_2 bajo presión, analizando los resultados de espectroscopía Raman obtenidos con varias líneas de excitación. El estudio detallado de las vibraciones de la fase 1T- HfSe_2 nos permitirá abordar diferentes cuestiones relacionadas con la anarmonicidad del sólido, obteniendo los parámetros modales de Grüneisen. Por último, discutiremos en detalle el fenómeno de la resonancia de Fermi en el 1T- HfSe_2 , observado por primera vez dentro de la familia de los TMDs.

7.1. Espectro Raman del HfSe_2 a alta presión

Para profundizar en el estudio de las vibraciones del HfSe_2 bajo presión, hemos llevado a cabo diferentes experimentos de espectroscopía Raman a alta presión. En todos los casos, la muestra en forma de monocristal se ha introducido en una de nuestras DAC tipo Merrill-Bassett, empleando aceite de silicona como PTM y rubí como sensor de presión. Considerando las particularidades comentadas en la sección 4.4 sobre las diferentes longitudes de onda de excitación, hemos realizado un primer experimento con la excitación de 785 nm hasta 21 GPa. Los espectros obtenidos con esta línea de excitación han permitido estudiar la evolución con la presión de una gran parte de los fonones ya identificados a presión ambiente. Asimismo, el análisis cuantitativo de los datos y el tratamiento de la anarmonicidad se han realizado fundamentalmente con el conjunto de datos obtenidos mediante dicha excitación. Por otra parte, también hemos empleado de manera complementaria las líneas de 532 y 633 nm. Especialmente destacables son los resultados obtenidos con esta última excitación, pues las condiciones de resonancia electrónica encontradas a presión ambiente se ven alteradas mediante la aplicación de presión.

La Figura 7.1 muestra una selección de los espectros Raman del HfSe_2 obtenidos a diferentes presiones con la excitación de 785 nm. Una primera observación de los espectros permite apreciar el desplazamiento hacia mayores frecuencias y ensanchamiento de las bandas a medida que la presión aumenta. Este comportamiento se produce de

manera gradual sin encontrar cambios significativos hasta 10 GPa aproximadamente. Como consecuencia del ensanchamiento inducido por la presión, la detección de algunas bandas de baja intensidad se hace más difícil.

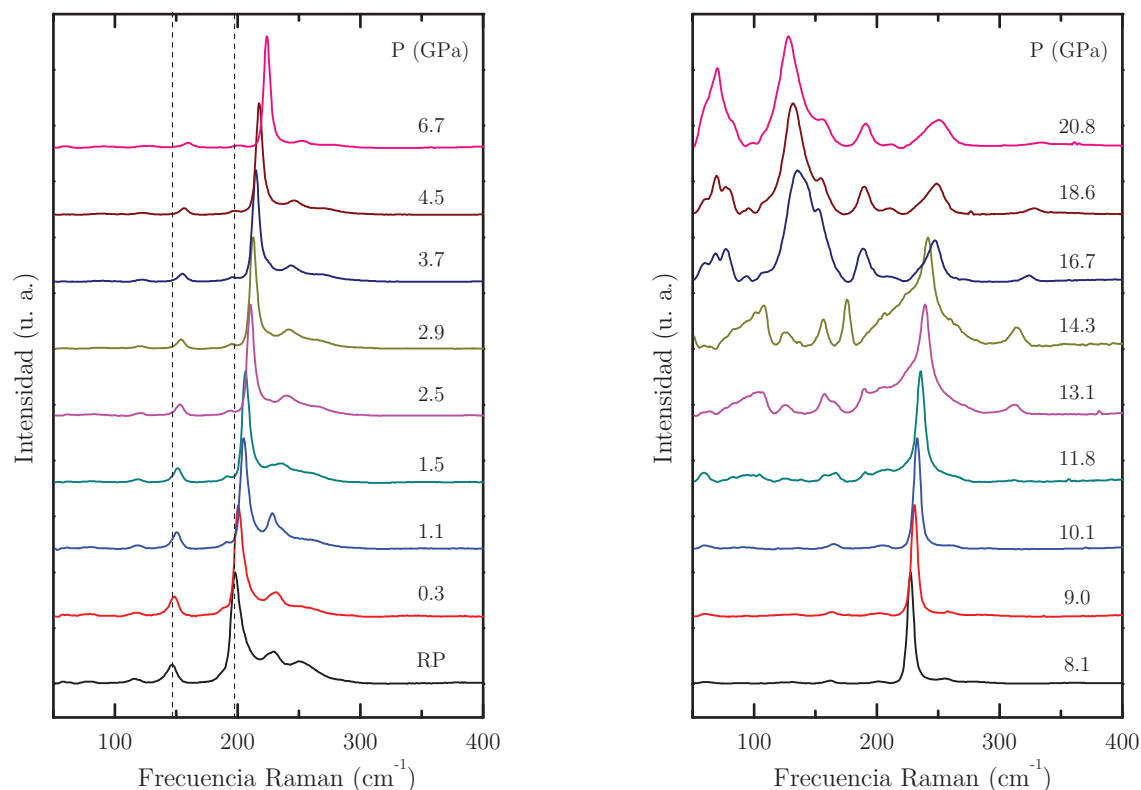


Figura 7.1. Espectros Raman del HfSe_2 a diferentes presiones, adquiridos con la excitación de 785 nm. La línea discontinua indica la posición de las vibraciones E_g y A_{1g} a presión ambiente.

El primer espectro registrado por encima de 10 GPa, a una presión de 11.8 GPa, revela la aparición de nuevas contribuciones. Los cambios en el espectro Raman ya son bastante drásticos a 13 GPa, y continúan evolucionando hasta la máxima presión alcanzada en este experimento, 21 GPa. De acuerdo a estas observaciones, los espectros Raman confirman también la existencia de una transición de fase estructural en torno a 11 GPa, tal y como se describió en el capítulo 5. La aparición de un gran número de contribuciones espectrales está asociada a una disminución en la simetría del cristal, lo cual es compatible con la transición de fase 1T-baddeleyita (cambio de simetría trigonal a monoclinica). Por otra parte, la evolución de los espectros Raman también demuestra que la transición de fase ocurre lentamente, a lo largo de un amplio intervalo de presiones.

Para discutir detalladamente el origen de cada banda en el espectro Raman de la fase baddeleyita, sería necesario disponer de información sobre las posiciones atómicas. Sin embargo, es posible encontrar similitudes de forma cualitativa entre el espectro de la

fase B-HfSe₂ y el espectro del polimorfo de HfO₂ con simetría monoclínica a presión ambiente [1]. Precisamente, una característica singular del espectro Raman de la fase B-HfSe₂ es que la banda de mayor intensidad, centrada en torno a 136 cm⁻¹ a 16.7 GPa, presenta un desplazamiento hacia menores frecuencias al aumentar la presión. Este es el comportamiento típico de un fonón blando, es decir, una vibración asociada a un enlace que se debilita, en este caso al aumentar la presión. Este comportamiento particular también se observa en el espectro Raman del HfO₂ bajo presión. En ese caso, la banda principal está asociada a un fonón A_g y centrada a 498 cm⁻¹ a presión ambiente, reduce su frecuencia de vibración al aumentar la presión.

De ahora en adelante, centraremos nuestra atención en el comportamiento vibracional bajo presión de la fase 1T-HfSe₂. A partir de los espectros Raman mostrados anteriormente podemos determinar la evolución con la presión de las frecuencias de los distintos fonones. La Figura 7.2 resume las frecuencias obtenidas mediante segunda derivada de los espectros Raman adquiridos con la excitación de 785 nm.

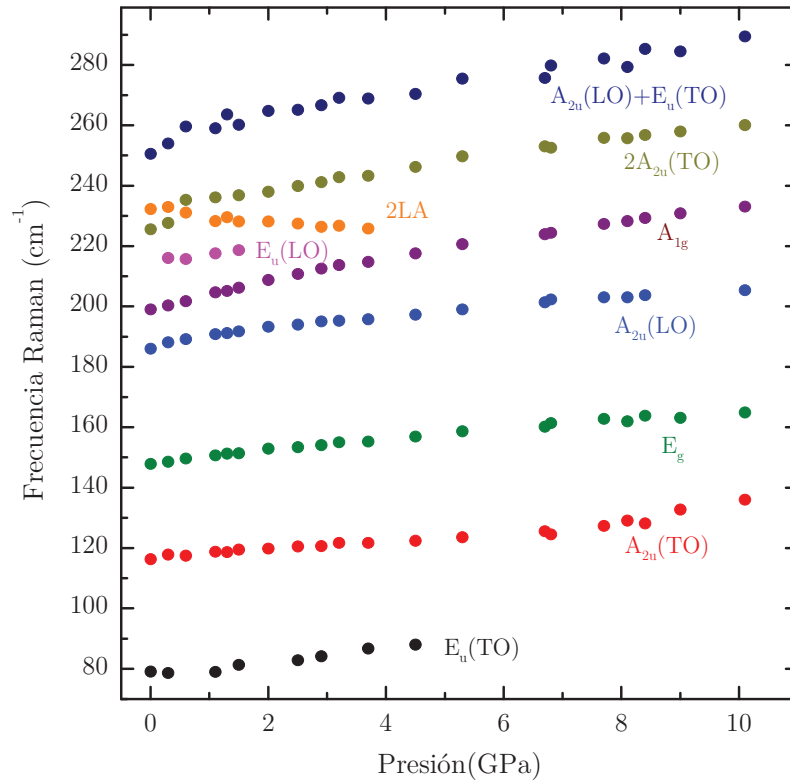


Figura 7.2. Evolución de las frecuencias con la presión de todos los fonones detectados en el HfSe₂. Se muestran las frecuencias obtenidas a través de los experimentos con excitación de 785 nm.

Afortunadamente, hemos podido seguir la evolución con la presión de todas bandas identificadas a presión ambiente. En la mayor parte de los casos se han podido seguir las

frecuencias durante todo el intervalo de estabilidad de la fase 1T-HfSe₂ (el espectro de máxima presión registrado para la fase 1T fue adquirido a 10.1 GPa). Sin embargo, las bandas asociadas a los fonones E_u (TO), E_u (LO) y LA se ensanchan con la presión y disminuyen su intensidad rápidamente, lo cual imposibilita su detección por encima de una cierta presión.

A la vista de las frecuencias mostradas en la Figura 7.2, el comportamiento general es el esperado: a medida que aumenta la presión, la frecuencia de vibración también se incrementa, como consecuencia de la compresión y fortalecimiento de los enlaces. Sin embargo, el comportamiento singular del fonón 2LA merece una discusión individual. Como puede observarse, esta vibración presenta una tendencia opuesta al comportamiento general, y disminuye su frecuencia gradualmente hasta desaparecer a una presión cercana a los 4 GPa. Ya se ha mencionado antes que las vibraciones que siguen este tipo de comportamientos son conocidas como fonones o modos blandos, pues indican una relajación o debilitamiento del enlace al aplicar presión. El hecho de que el fonón 2LA siga una tendencia de este tipo, y además lo haga en el intervalo desde presión ambiente hasta cerca de los 4 GPa, presión a la que se observa la anomalía estructural relacionada con el deslizamiento interlaminar, indica que esta vibración participa de manera decisiva en dicha anomalía. En consecuencia, esta vibración debe implicar algún desplazamiento atómico en la dirección interlaminar, es decir, una vibración que simula el efecto de una componente de cizalla y que obliga a las láminas adyacentes a desplazar ligeramente su posición relativa. Al aplicar presión hidrostática, las componentes de cizalla que actúan sobre el sólido comienzan a debilitar este movimiento vibracional, que se ve totalmente impedido por encima de 4 GPa.

Antes de comenzar un análisis en mayor profundidad de las frecuencias de vibración en función de la presión, mostramos en la Figura 7.3 los espectros Raman adquiridos a diferentes presiones con las líneas de excitación de 633 nm (Figura 7.3(a)) y 532 nm (Figura 7.3(b)). En ambos casos se aprecia que la presión provoca cambios importantes en la relación de intensidades de algunas bandas del espectro. Para justificar estas alteraciones, conviene recordar que las excitaciones de 633 y 532 nm satisfacen condiciones resonancia electrónica en los puntos Γ y M de la BZ, tal y como se discutió en el capítulo 4. Estos fenómenos de resonancia son los que provocan una relación de intensidades diferente respecto al espectro adquirido con 785 nm. La presión hidrostática aplicada sobre el HfSe₂ modifica la estructura de bandas del sólido y varía la energía de las VBM y CBM (véase el capítulo 6 para una descripción más detallada de este efecto). Como consecuencia, las condiciones de resonancia electrónica se ven alteradas, y ahora la

probabilidad de que la excitación electrónica se produzca es menor. Por este motivo, al aumentar la presión, se observa que los espectros Raman adquiridos con 633 y 532 nm evolucionan hasta llegar a una situación en la que la relación de intensidades es similar al espectro de presión ambiente excitado con 785 nm.

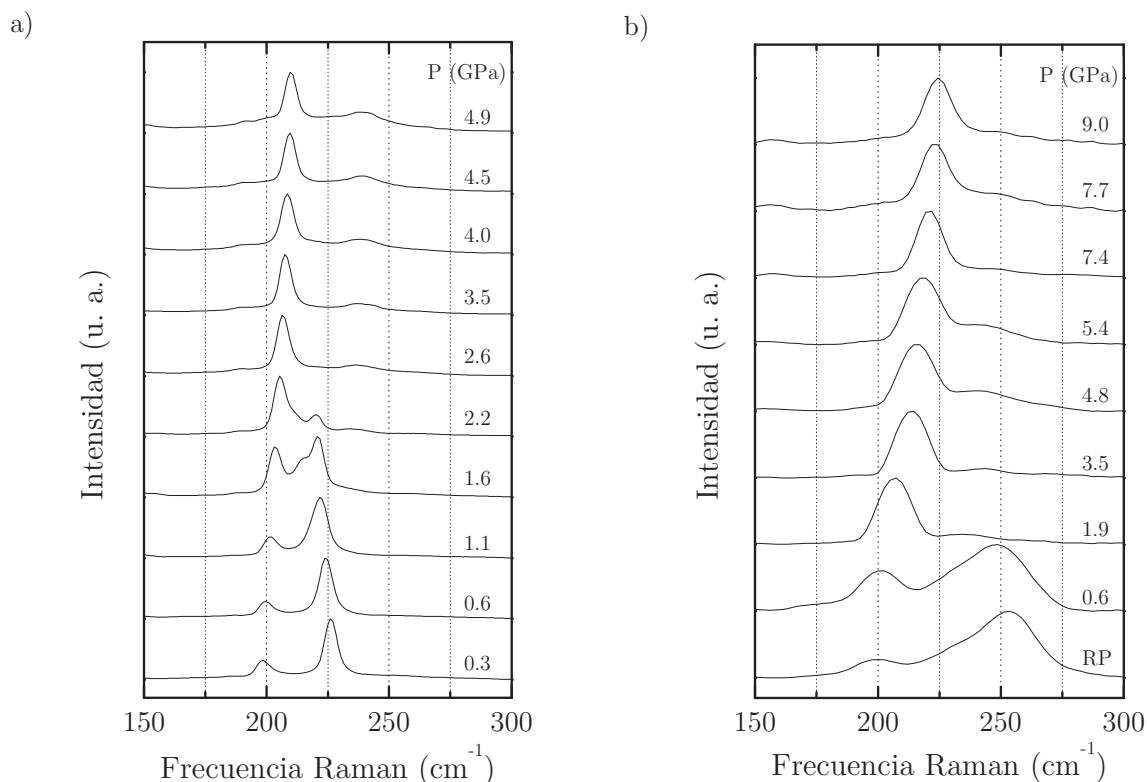


Figura 7.3. Espectros Raman del HfSe₂ a diferentes presiones, adquiridos con la excitación de a) 633nm y b) 532 nm.

Como ya se comentó con anterioridad en el capítulo 4 de esta Tesis, los fenómenos de resonancia electrónica encontrados en el HfSe₂ no presentan carácter dispersivo, por lo que no observamos dependencia entre la energía de excitación y la frecuencia de las vibraciones afectadas por la resonancia. Gracias a esta consideración, para hacer un análisis más completo de las frecuencias de vibración con la presión, podemos combinar y tratar de manera conjunta los resultados de todos los experimentos realizados con diferentes excitaciones. La Figura 7.4 muestra una representación de las frecuencias de vibración del 1T-HfSe₂, incluyendo los datos obtenidos a través de todos los experimentos Raman realizados con 785, 633 y 532 nm.

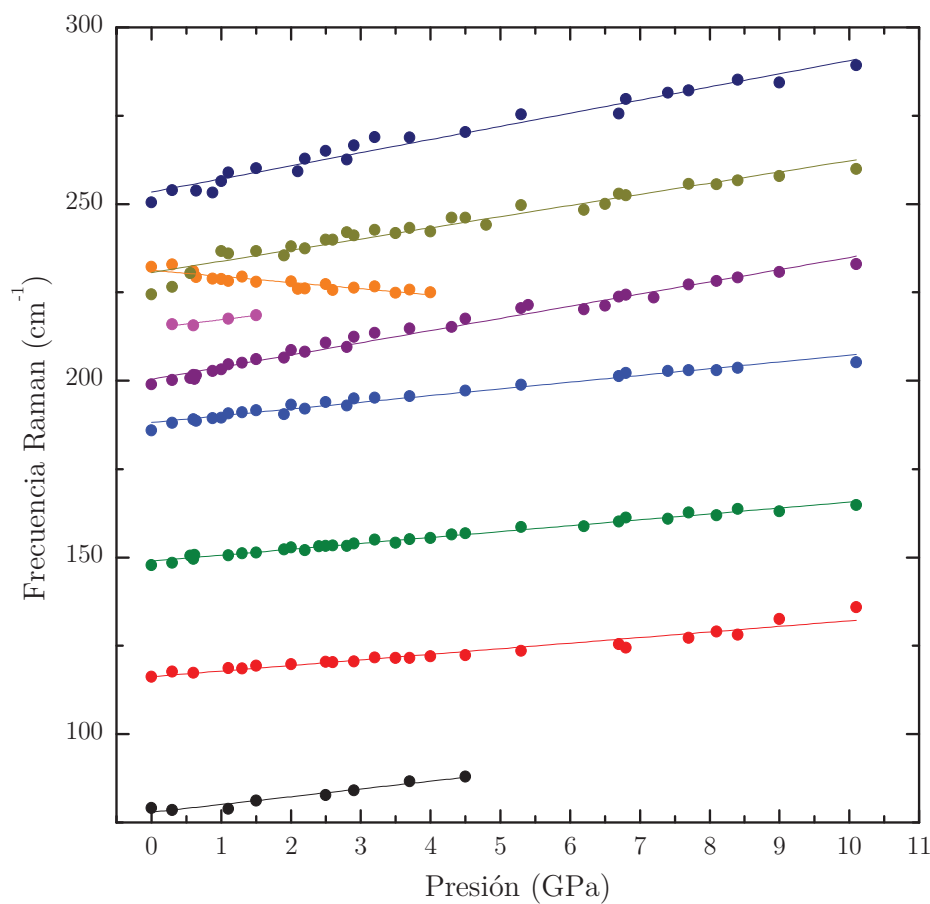


Figura 7.4. Evolución de las frecuencias con la presión de todos los fonones detectados en el HfSe_2 . En este caso, se muestran las frecuencias obtenidas a través de todos los experimentos realizados, combinando los resultados obtenidos al emplear las excitaciones de 785, 633 y 532 nm. Las líneas sólidas representan los ajustes a una función lineal para determinar los coeficientes de presión de cada fonón.

En la Figura anterior, las líneas sólidas indican el ajuste de las frecuencias experimentales a una función lineal, con el fin de determinar el coeficiente de presión para cada fonón, $d\omega/dP$. A continuación, se resumen en la Tabla 7.1 los valores de frecuencia a presión ambiente ω_0 (determinados directamente mediante segunda derivada a partir del espectro a 1 bar) y los coeficientes de presión para cada vibración.

Los resultados contenidos en la Tabla 7.1 nos permiten extraer varias conclusiones interesantes. En primer lugar, el coeficiente de presión de la vibración A_{1g} es significativamente mayor que los coeficientes del resto de fonones de primer orden. Si tenemos en cuenta que la vibración A_{1g} implica desplazamientos atómicos a lo largo de la dirección interlaminar, que a su vez se comporta como la dirección más compresible dentro del sólido. Por tanto, es lógico pensar que, al aplicar presión, las vibraciones que involucran movimientos atómicos a lo largo de la dirección c se verán más afectadas y

experimentarán un mayor endurecimiento de sus enlaces, y por tanto, presentarán mayores coeficientes de presión.

En cuanto a los fonones de segundo orden, el uso de la presión resulta de enorme utilidad para confirmar la asignación realizada. El coeficiente de presión del primer sobretono debe ser el doble que el coeficiente asociado al fonón de primer orden correspondiente. Podemos comprobar que en nuestro caso, esta premisa se cumple de manera exacta para el fonón $2A_{2u}$ (TO). Del mismo modo, los fonones de segundo orden identificados como bandas de combinación demuestran que su coeficiente de presión corresponde a la suma de coeficientes de las vibraciones de primer orden que participan en la combinación.

Tabla 7.1. Frecuencias a presión ambiente y coeficientes de presiones obtenidos mediante los ajustes lineales mostrados en la Figura 7.4.

Vibración	ω_0 (cm ⁻¹)	$d\omega/dP$ (cm ⁻¹ GPa ⁻¹)
E_u (TO)	78	2.2 ± 0.2
A_{2u} (TO)	116	1.58 ± 0.09
E_g	149	1.67 ± 0.04
A_{2u} (LO)	187	1.90 ± 0.06
A_{1g}	199	3.33 ± 0.08
E_u (LO)	214	2.4 ± 0.6
2LA	232	-1.7 ± 0.2
$2A_{2u}$ (TO)	229	3.2 ± 0.1
A_{2u} (LO) + E_u (TO)	251	3.7 ± 0.1

Una vez determinados los coeficientes de presión para cada uno de los fonones, podemos realizar un tratamiento de la anarmonicidad del sistema a través del modelo de Grüneisen. Recordando la ecuación (4.10), podemos expresar los parámetros modales de Grüneisen también en función de la presión, tal y como sigue:

$$\gamma_i^G = -\frac{V}{\omega_i} \frac{d\omega_i}{dV} = B_T(P) \left(\frac{\partial \ln \omega_i}{\partial P} \right)_T \quad (7.1)$$

Por tanto, conociendo el valor del módulo de compresibilidad (determinado anteriormente en el capítulo 5 de esta memoria) y los coeficientes de presión, podemos

determinar un parámetro modal de Grüneisen para modo de vibración. La Tabla 7.2 recoge los resultados del análisis de la anarmonicidad mediante el modelo de Grüneisen.

Tabla 7.2. Resumen de los resultados obtenidos mediante el análisis de Grüneisen.

Vibración	ω_0 (cm ⁻¹)	$\partial \text{Ln}\omega_i / \partial P$ (GPa ⁻¹)	γ_i^G
E_u (TO)	78	0.0266 ± 0.002	0.96
A_{2u} (TO)	116	0.0128 ± 0.0007	0.46
E_g	149	0.0110 ± 0.0003	0.40
A_{2u} (LO)	187	0.0097 ± 0.0008	0.35
A_{1g}	199	0.016 ± 0.001	0.58
E_u (LO)	214	0.011 ± 0.002	0.40
2LA	232	-0.0076 ± 0.0008	-0.27
$2A_{2u}$ (TO)	229	0.0129 ± 0.0006	0.46
A_{2u} (LO) + E_u (TO)	251	0.0138 ± 0.0005	0.50

7.2. Resonancia de Fermi

La resonancia de Fermi tiene lugar cuando dos estados vibracionales con la misma simetría, correspondientes a dos modos normales de vibración diferentes, tienen aproximadamente la misma energía, es decir, presentan una degeneración accidental. En nuestro caso, esto ocurre entre el fonón de segundo orden 2LA, y la vibración fundamental A_{1g} . En esta situación, se produce entre ellos un fuerte acoplamiento dando lugar a ciertas anomalías en el espectro Raman o IR. En ausencia de interacción, es decir, considerando un potencial armónico, uno de ellos daría lugar a una banda fundamental en el espectro vibracional, mientras que el otro tendría su origen en un sobretono y, por consiguiente, cabría esperar que su intensidad en el espectro fuera despreciable frente a la primera [2]. Sin embargo, la anarmonicidad vibracional provoca una mezcla de las respectivas funciones de onda dando lugar a dos estados mutuamente perturbados. Este efecto de resonancia fue observado por primera vez en 1929 en el espectro Raman del CO₂ [3], y fue inmediatamente explicado en términos cuánticos por Fermi [4], del cual recibe su nombre.

Con frecuencia se habla de que los estados resultantes de la interacción se “repelen” ya que la energía del nivel de mayor energía aumenta, mientras que la del nivel de menor energía disminuye, dando lugar a una separación de los niveles mayor que la esperada, tal y como representa el esquema mostrado en la Figura 7.5.

Además, la perturbación hace que la intensidad de las dos bandas del espectro se reparta entre ambas, de forma que el doblete que observamos, llamado doblete de Fermi, presenta dos contribuciones de intensidad comparable [5].

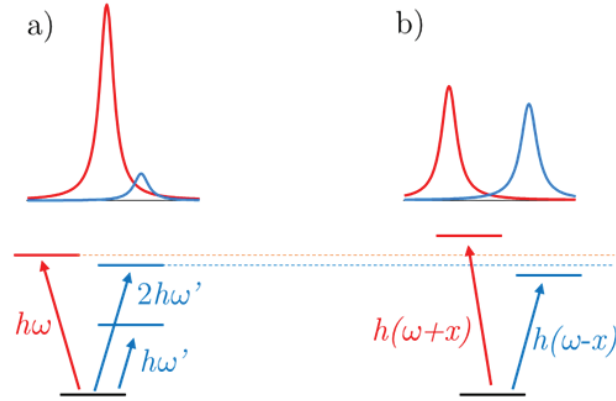


Figura 7.5. Diagrama de energía de los estados implicados en un fenómeno de resonancia de Fermi.

Como ya hemos comentado, la resonancia de Fermi se explica en términos de la interacción entre las vibraciones que constituyen la parte anarmónica del potencial. En nuestro caso, para interpretar el fenómeno de la resonancia de Fermi es suficiente con aplicar un tratamiento perturbativo de primer orden para los dos estados implicados [6]. La magnitud de la perturbación vendrá dada por el parámetro de interacción entre los dos estados, W_{12} . Este parámetro dependerá de la diferencia de energía de los estados originales, así como del elemento de matriz característico que tiene en cuenta la interacción:

$$W_{12} = \int \psi_1^0 \widehat{W} \psi_2^0 d\tau \quad (7.2)$$

donde ψ_1^0 y ψ_2^0 son las funciones de onda de la aproximación de los dos estados vibracionales que interaccionan entre sí. Uno de los requisitos necesarios para que existe resonancia de Fermi se extrae del análisis de este elemento de matriz. Dado que el operador W es totalmente simétrico, para que la integral sea distinta de cero del integrando debe ser una función par, de forma que las dos funciones implicadas deben tener la misma simetría. Así, formalmente solo los estados vibracionales de la misma simetría pueden perturbarse mutuamente, o dicho de otra forma, la resonancia de Fermi únicamente puede ocurrir entre estados con la misma simetría.

La magnitud del desplazamiento energético que sufren los estados vibracionales como consecuencia de la perturbación puede ser obtenida de acuerdo a la teoría de perturbaciones de primer orden para estados degenerados:

$$\begin{vmatrix} E_1^0 - E & W_{12} \\ W_{12} & E_2^0 - E \end{vmatrix} = 0 \quad (7.3)$$

donde E_1^0 y E_2^0 son las energías de los estados no perturbados. La solución de esta ecuación proporciona directamente las energías de los estados resultantes de la interacción:

$$E = \overline{E_{12}} \pm 1/2 \sqrt{4|W_{12}|^2 + (E_1^0 - E_2^0)^2} \quad (7.4)$$

En la expresión anterior, $\overline{E_{12}}$ es la media aritmética de las energías de los estados en ausencia de perturbación. Es evidente que la separación energética que tiene lugar es simétrica. La separación entre los dos estados energéticos resultantes, δ , viene dada por la siguiente expresión:

$$\delta = \sqrt{4|W_{12}|^2 + \delta_0^2} \quad (7.5)$$

La ecuación (7.5) se puede escribir en términos de frecuencias, y así relacionar directamente las frecuencias observadas en el espectro, ν_+ y ν_- , con las que se observarían en ausencia de interacción, ν_+^0 y ν_-^0 , mediante las siguientes diferencias:

$$\delta = \nu_+ - \nu_- \quad (7.6)$$

$$\delta_0 = \nu_+^0 - \nu_-^0 \quad (7.7)$$

Como se puede observar, si W_{12} es muy pequeño, no existe perturbación aparente, y las posiciones de las bandas que se observan en el espectro son las correspondientes a los estados no perturbados. Por otra parte, si δ_0 , la separación entre los estados no perturbados, es grande comparado con W_{12} , el acoplamiento no es efecto y, por consiguiente, la aproximación armónica es válida para interpretar el espectro. Por el contrario, si δ_0 es pequeño, es decir, existe degeneración, los modos vibracionales interaccionan fuertemente y la separación entre las bandas puede llegar a ser mucho mayor que la esperada. Por tanto, la segunda condición que debe cumplirse para que la interacción sea apreciable es que la energía de los estados implicados sea próxima. De hecho, cuanto menor sea la diferente entre los estados armónicos, δ_0 , y mayor el grado de anarmonicidad, W_{12} , mayor es la mezcla de las funciones de onda así como la

perturbación energética, y en la degeneración exacta ($\delta_0 = 0$), tiene lugar un desplazamiento igual a W_{12} .

En la Figura 7.6 se muestra una representación de los estados resultantes en función de la separación de los niveles no perturbados para un valor constante de W_{12} en el hipotético caso de que E_{12} también lo fuera. Es fácil apreciar que el mayor desplazamiento de cada estado (representado en líneas azules) respecto a los estados originales sin perturbar (líneas negras) ocurre cuando la degeneración es exacta, $\delta_0 = 0$, y, por tanto, la separación δ entre los estados perturbados es mínima. Por otra parte, la Figura 7.6 también indica claramente que, cuando los estados no están muy próximos en energía, cada estado tiende al original y la perturbación se puede considerar despreciable.

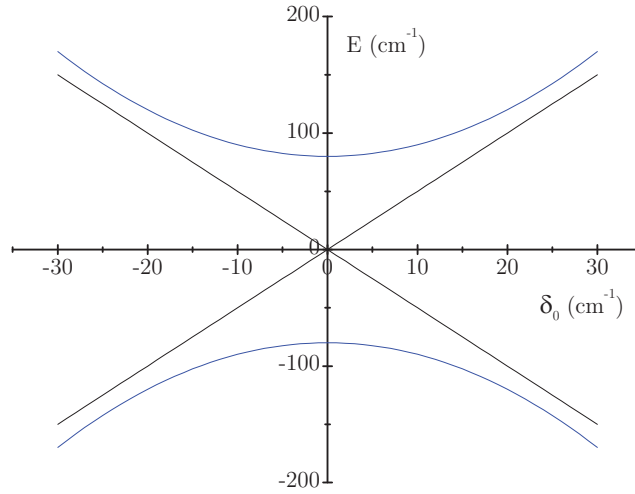


Figura 7.6. Perturbación de los dos estados de energía en función de la separación de los estados no perturbados. Las líneas azules representan la posición de los estados reales perturbados y las líneas negra las de los estados sin perturbación.

Aunque no es del todo correcto, frecuentemente se dice que el sobretono le “roba” intensidad a la banda fundamental. De hecho, la observación experimental es que, cuanto mayor es la intensidad de la banda que proviene del sobretono, menor es la que proviene de la fundamental. En sentido estricto, cuando la diferencia de energía entre los hipotéticos estados originales es más pequeña, entonces la mezcla de las funciones de onda de dichos estados es mayor. De esta forma, la banda que proviene del sobretono gana intensidad debido a la participación de la que hemos denominado fundamental.

La relación de intensidades de las bandas acopladas que observamos en el espectro vibracional se puede expresar en términos de δ y δ_0 y de la hipotética relación de intensidades en ausencia de acoplamiento, R_0 :

$$R = \frac{I_+}{I_-} = \left[\frac{(\delta - \delta_0)^{1/2} + (\delta + \delta_0)^{1/2} R_0^{1/2}}{(\delta + \delta_0)^{1/2} - (\delta - \delta_0)^{1/2} R_0^{1/2}} \right]^2 \quad (7.8)$$

De ahora en adelante, denotaremos con los símbolos $+$ y $-$ a las bandas implicadas en la resonancia de Fermi. Por convenio, la banda de mayor frecuencia se representa con el símbolo $+$, y la de menor frecuencia con $-$. Asimismo, como ya se ha comentado, es razonable admitir que la intensidad de una banda correspondiente a un sobretono sea despreciable en ausencia de acoplamiento, y entonces el valor de R_0 puede tomarse como nulo, en cuyo caso la ecuación (7.8) se simplifica de la siguiente forma:

$$R = \frac{\delta - \delta_0}{\delta + \delta_0} \quad (7.9)$$

A partir de la expresión anterior, es posible calcular ahora el valor del coeficiente de Fermi para cada pareja de valores de R y δ :

$$W_{12} = \frac{\delta}{R + 1} \sqrt{R} \quad (7.10)$$

Por último, una vez determinado mediante la ecuación (7.5) la separación de los hipotéticos estados en ausencia de interacción, se determina el desplazamiento inducido por la resonancia de Fermi a partir de la siguiente expresión:

$$\Delta\nu_{\text{RF}} = \frac{\delta - \delta_0}{2} = |\nu_+ - \nu_+^0| = |\nu_- - \nu_-^0| \quad (7.11)$$

De esta forma, es posible determinar las frecuencias de las bandas que se observarían en el espectro, ν_+^0 y ν_-^0 .

La Figura 7.7(a) muestra la evolución de las frecuencias observadas (ν_+ y ν_-) para los fonones que participan en la resonancia de Fermi en el 1T-HfSe₂: el modo 2LA, y la vibración fundamental A_{1g} . Los puntos corresponden a los datos experimentales, mientras que las líneas sólidas son simplemente una guía para el ojo. Se incluyen las frecuencias obtenidas mediante las dos longitudes de onda de excitación analizadas: 785 y 633 nm. Recuérdese que todo el tratamiento de las frecuencias puede hacer de manera conjunta para las diferentes excitaciones; sin embargo, el tratamiento de intensidades ha de realizarse de manera separada.

Al observar la tendencia de los resultados mostrados en la Figura 7.7(a), podemos apreciar que la separación inicial a presión ambiente entre las vibraciones 2LA y A_{1g} es del orden de unos 35 cm⁻¹. Asimismo, esta distancia se va reduciendo al aumentar la presión, lo cual es una primera evidencia que indica que la interacción entre los dos estados vibracionales acoplados disminuye al comprimir el sistema. El parámetro δ , calculado en términos de frecuencias, se muestra en la Figura 7.7(b)

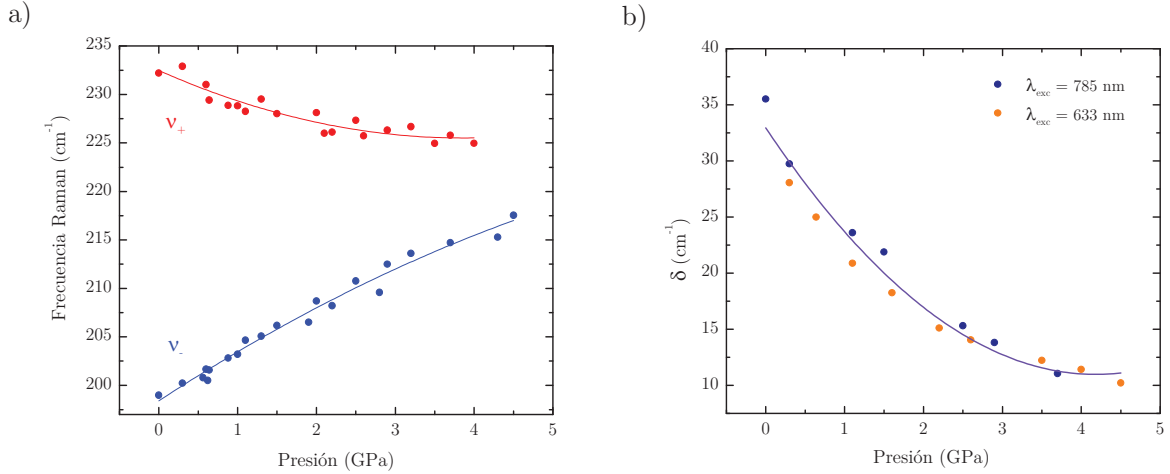


Figura 7.7. a) Evolución de las frecuencias con la presión para las dos vibraciones involucradas en la resonancia de Fermi, A_{1g} y 2LA. b) Evolución con la presión del parámetro δ , calculado mediante diferente de frecuencias de las dos bandas acopladas.

Una vez calculado el parámetro δ , para continuar el análisis de la resonancia de Fermi en términos de las frecuencias, determinaremos el parámetro R a través de la ecuación (7.9). Para ello, es necesario disponer de un valor de δ_0 , en ausencia de perturbación. En nuestro caso, teniendo en cuenta que las frecuencias de los estados vibracionales se aproximan paulatinamente al aumentar la presión, podemos considerar que la interacción entre ambos estados es prácticamente nula cuando colapsa el acoplamiento y deja de ser observable. Esto ocurre a partir de 4 GPa, presión a la que el fonón 2LA prácticamente desaparece, lo cual indica que la intensidad del sobretono es aproximadamente nula y la interacción de Fermi es nula. Por todo ello, podemos considerar como valor de δ_0 la separación en frecuencias observada 4 GPa, siendo del orden de 11 cm⁻¹.

En la Figura 7.8(a) se presentan los valores del parámetro R calculado en términos de las frecuencias. Tal y como se ha mencionado, hemos escogido un valor de δ_0 de 11 cm⁻¹ correspondiente al valor que toma el parámetro δ al colapsar la resonancia de Fermi, en torno a 4 GPa. Evidentemente, entonces el parámetro R (y por consiguiente, también

el parámetro de interacción W_{12}) decae hasta cero a una presión de 4 GPa, dando cuenta del comportamiento decreciente de la perturbación entre los estados vibracionales. Este mismo comportamiento se observa también al visualizar los resultados del parámetro de interacción de Fermi, W_{12} , representado en la Figura 7.8(b).

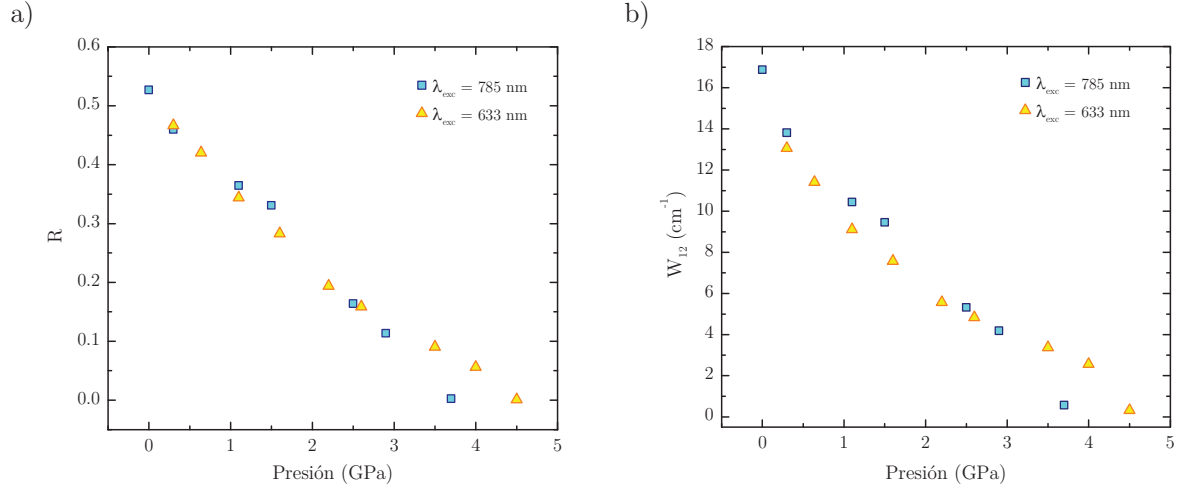


Figura 7.8. Evolución con la presión del a) parámetro R y b) parámetro de interacción de Fermi, W_{12} . En ambos casos, los cálculos se han realizado combinando las frecuencias obtenidas en los experimentos con distintas excitaciones.

Para poder afirmar que realmente nos encontramos ante un fenómeno de resonancia de Fermi, el tratamiento completo ha de realizarse en términos de frecuencias e intensidades. En el caso de la segunda opción, emplearemos la ecuación (7.8), definiendo el parámetro R como un cociente de intensidades.

En la Figura 7.9 se muestran los resultados del cálculo del parámetro R en función de las intensidades de las dos bandas acopladas por resonancia. Es necesario destacar que, en realidad el cálculo no se hace con las intensidades, sino con las áreas de cada banda. El área de cada contribución espectral se ha determinado mediante el ajuste de perfil a las funciones lorentzianas correspondientes.

Los resultados que se representan en la Figura 7.9 ponen de manifiesto una cuestión interesante. En la Figura 7.9(a) se muestran los valores del parámetro R , determinado tanto a través de las frecuencias como de las intensidades obtenidas con la excitación de 785 nm. Como puede observarse, el comportamiento de dicho parámetro es similar independientemente del método de cálculo empleado. Este hecho confirma que verdaderamente nos encontramos ante un fenómeno de resonancia de Fermi, pues

observamos el acoplamiento de manera experimental tanto en las frecuencias como en las intensidades de las bandas involucradas.

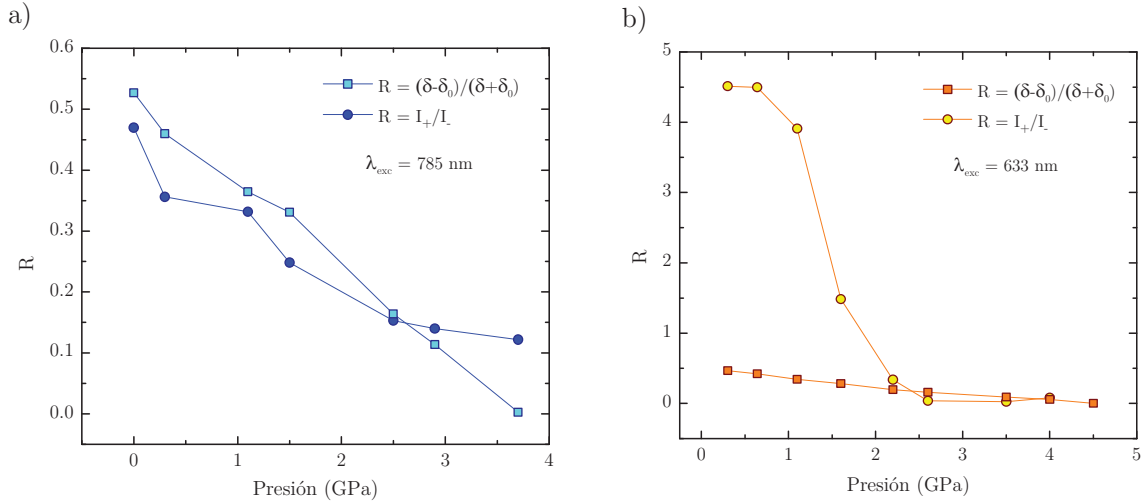


Figura 7.9. Evolución del parámetro R con la presión calculado en términos de frecuencias e intensidades.

En cuanto a los resultados que se presentan en la Figura 7.9(b), en este caso el parámetro R no sigue la misma tendencia cuando se determina a través de las frecuencias o de las intensidades. En realidad, si consideramos los valores mostrados en la Figura 7.8(a), se puede concluir que el comportamiento descrito mediante el cálculo basado en las frecuencias es correcto y consistente, pues no depende de la longitud de onda. En el caso del cálculo basado en las intensidades, la diferencia radica en la fuerte resonancia electrónica que sufre el espectro Raman excitado 633 nm. Consecuentemente, la intensidad del doblete de Fermi está alterada, pero por un factor externo al propio acoplamiento anarmónico, como es en este caso la resonancia electrónica. De hecho, tal y como hemos descrito anteriormente, las condiciones de resonancia evolucionan con la presión, y por encima de 2.5 GPa aproximadamente, el doblete de Fermi recupera su relación de intensidades normal, con un efecto mínimo de la resonancia electrónica. Por encima de esa presión, se observa claramente que el parámetro R calculado en función de frecuencias e intensidades con la excitación de 633 nm sigue el mismo comportamiento en ambos casos.

7.3 Bibliografia

- [1] H. Arashi. “Pressure-Induced Phase Transformation of HfO_2 ”. *J. Am. Ceram. Soc.* 75, **1991**, 844-847.
- [2] E. B. Wilson, J. C. Decius & P. C. Cross. “Molecular vibrations. The theory of infrared and Raman vibrational spectra”. *Dover Publications*, Inc. New York, **1955**.
- [3] F. Rasetti. “Raman effect in gases”. *Nature* 123, **1929**, 205.
- [4] E. Fermi. “Raman effect in CO_2 ”. *Z. Phys.* 71, **1931**, 250-259.
- [5] L. A. Woodward. “Introduction to the theory of molecular vibrations and vibrational spectroscopy”. *Oxford University Press*, Oxford, **1972**.
- [6] G. Herzberg. “Infrared and Raman spectra”. *Van Nostrand Reinhold Co.* New York & Canada, **1945**.

Chapter 8. Conclusions

This final chapter will be dedicated to expose the most relevant conclusions obtained along this Ph.D. project. For this purpose, we will systematically follow the scheme of this Thesis. Consequently, the conclusions are organized by addressing in the first place the issues related to the crystallographic structure of HfSe₂. Next, the electronic structure will be commented and, finally, we will resume the principal ideas regarding the vibrations and lattice dynamics.

The results presented in this Thesis constitute an important contribution for the understanding of TMDs and, in particular, for extending the knowledge about a very scarcely studied system, the HfSe₂. However, a lot of work must be done in the future, and, somehow, this Thesis is an example for demonstrating the interesting phenomenology underlying these unexplored systems.

8.1. Structure, equation of state and phase transition

- Thermodynamic stability of the 1T-HfSe₂ polymorph has been evaluated by changing both pressure and temperature conditions. 1T phase, belonging to $P\bar{3}m1$ space group with lattice parameters $a=3.7562$ Å and $c=6.1749$ Å, is stable within the studied temperature range from 15 to 300 K. Moreover, thermal expansion coefficients for the 1T-HfSe₂ phase have been determined by means of temperature dependence x-ray diffraction experiments. The obtained values for the linear thermal expansion coefficients, α_a and α_c , are 10.7×10^{-6} y 19.9×10^{-6} K⁻¹ at 300 K, which are close to those exhibited by other systems like MoS₂ and WSe₂.
- High pressure induces structural phase transition in HfSe₂ at around 11.3 GPa. We have been able to identify the high pressure phase as a monoclinic structure similar to baddeleyite structural type. The structure was refined in $P2_1/c$ space group, thus yielding lattice parameters $a=5.237$ Å, $b=6.295$ Å, $c=6.760$ Å and $\beta=95.251^\circ$. Phase transition from 1T to baddeleyite structure implies a cell volume reduction close to 10.9% at 11.3 GPa.
- Phase transition evolves slowly during a wide pressure range (experimental evidences from structural transformation have been observed above 20 GPa). In addition, this transition is reversible, thus recovering the 1T-HfSe₂ phase at ambient pressure. Strong hysteresis was detected between the loading-unloading

steps, and therefore, we have analyzed the temperature influence on this phenomenon. These studies have provided valuable information about pressure-temperature phase diagram on HfSe₂ system.

- In order to complete our description about the 1T-baddeleyite phase transition, we have also conducted computational calculations. The relative stability analysis through the E-V curves for several different structures finally reveals that baddeleyite structure is the most stable phase above 10 GPa.
- Data from high pressure x-ray diffraction experiments have been also employed for determining the isothermal equation of state of 1T polymorph. Linear compressibility at ambient pressure, exhibiting values $\kappa_T(a)=4\times 10^{-3}$ GPa⁻¹ and $\kappa_T(c)=19\times 10^{-3}$ GPa⁻¹, shows HfSe₂ is almost five times more compressible along interlayer direction. This behavior highlights the weak interlayer non-covalent interactions, in opposition to the mixed covalent-ionic bonds within each layer. Moreover, bulk modulus of 1T-HfSe₂ was also determined, thus obtaining the lowest value, 36 GPa, in comparison with those observed in other TMDs. Consequently, HfSe₂ seems to be the most sensitive system to the pressure effect among the studied TMDs until the moment.
- Finally, structural distortion has been observed in HfSe₂ at around 3 GPa, which is associated to a layer sliding phenomenon induced by pressure. This behavior, previously observed in other TMDs, is due to the shear and friction forces acting over the layered structure under the pressure application. In our case, this effect is experimentally detected as a slight change in the lattice parameters and linear compressibility pressure evolution.

8.2. Electronic structure and metallization

- Regarding the electronic properties, optical absorption in the visible-infrared range has led to the indirect bandgap determination, thus obtaining 1.05 eV as the value at ambient pressure. Very similar results can be found in the literature for this material. Theoretically, band structure calculation has also proved the existence of an indirect $\Gamma \rightarrow M$ bandgap. Furthermore, we have optimized the most appropriate functional for a better description of the bandgap, thus obtaining excellent results with the hybrid functional PBE0 by considering a 10%

of Fock contribution. Theoretical bangap of 0.97 eV was finally obtained, in very good agreement with the experimental results.

- Pressure has demonstrated to be a key tool for controlling the electronic structure of HfSe₂. By applying hydrostatic pressure, we have observed how the bandgap gradually closes, with a coefficient of -100 meV/GPa. Astonishingly, indirect bandgap finally collapses at 10 GPa, reaching the metallization of HfSe₂. Computational calculations have also predicted the semiconductor-metal electronic transition, with a very accurate description of the bandgap pressure coefficient. In particular, even more fascinating are the results provided by the PBE0 functional, which describes perfectly not only the experimental trend but also the absolute values of the bandgap, thus confirming the electronic transition in HfSe₂ at 10 GPa.
- By comparing pressure values at which structural and electronic transitions occur, we conclude that both phenomena are intimately correlated. Although similar behavior has been previously describe in other TMDs, phase transitions in these systems are commonly isostructural changes which does not imply a symmetry variation.
- One of the most interesting conclusions of this Thesis is the low pressure required for reach the metallization in HfSe₂, which actually is the lowest value observed until the moment within the TMDs group. Undoubtedly, this fact is closely related with the high compressibility of this layered solid in comparison with other systems on this family. By considering both structural and electronic behavior, we conclude HfSe₂ shows an especially sensitive response to high pressure application. This scenario situates HfSe₂ in privileged position compared to other TMDs. In fact, most usual strategies for effectively tuning the electronic properties of these systems concern the dimensionality reduction, working at the nanoscale (monolayers). Through the application of hydrostatic pressure, some materials require even more than 60 GPa for inducing semiconductor-metal electronic transitions. In contrast, HfSe₂ would allow to work within the macroscopic scale, being able to modulate significantly their optoelectronic properties by means of moderate pressure application.

-

8.3. Vibrations, Grüneisen analysis and Fermi resonance

- Vibrational study of HfSe₂ was mainly addressed through the use of Raman spectroscopy, and combining the experimental results with theoretical calculations. The Raman spectrum of HfSe₂ has been extensively studied under different conditions, by changing the excitation wavelength, temperature and pressure. This methodology has allowed us to extend the knowledge about the vibrational features of this system. Besides the Raman active modes, A_{1g} (199 cm⁻¹) and E_g (147 cm⁻¹), we have also been able to detect and analyze in detail the behavior of all first order modes, E_u(TO) (82 cm⁻¹), A_{2u}(TO) (116 cm⁻¹), A_{2u}(LO) (186 cm⁻¹), as well as other second order phonons, A_{2u}(TO)+ E_u(TO) (202 cm⁻¹), 2 A_{2u}(TO) (229 cm⁻¹) and A_{2u}(LO)+ E_u(TO) (253 cm⁻¹).
- The use of several wavelength excitations has led to find electron resonance conditions. The interpretation of these evidences was based on the theoretical information concerning the band structure of the solid. Resonance conditions are satisfied at the *M* point of the first Brillouin zone with line excitations of 514 and 589 nm (2.41-2.10 eV). Moreover, the Raman spectrum acquired with 633 nm excitation (1.96 eV) implies electron resonance at *Γ*, which drastically increases the E_u (LO) intensity and therefore, the intensity ratio between A_{1g} and E_u (LO) bands is inverted. Finally, line excitations at 457, 488 and 785 nm are off-resonance conditions
- Temperature dependence of the Raman spectra was addressed between 100 and 300 K. The anharmonic broadening of the bands is considerably reduced by cooling, and fortunately, several spectral contributions poorly observable at room temperature were recognized. The frequency analysis has been completed for all the phonons, between 100 and 300 K, thus describing the typical behavior associated to the bonds strengthening while cooling. The temperature coefficients, dω/dT, are included between -6×10⁻³ and -50×10⁻³ cm⁻¹ K⁻¹.
- The Raman spectrum of HfSe₂ under high pressure has revealed several interesting features. On the one hand, the change in the crystal symmetry due to the structural phase transition is also observable in the Raman spectra above 11 GPa as the appearance of new bands. By the other hand, we should remark the behavior of one second order phonon centered at 227 cm⁻¹ at ambient pressure, which has been assigned as 2LA. No experimental evidences of this mode were

found in the literature, and surprisingly, it behaves under high pressure as a soft phonon, i. e., its frequency diminishes under compression. This fact actually indicates a decisive contribution from this vibration on the structural evolution along the pathway to the phase transition.

- Combination of the information obtained by means of both x-ray diffraction and Raman spectroscopy under high pressure conditions has led to carry out the analysis of the crystal anharmonicity. The Grüneisen modal parameters have been determined for the vibrations of the solid.
- Finally, and most remarkable, high pressure conditions have allowed us to recognize a Fermi resonance phenomenon between the soft phonon (2LA) and the A_{1g} mode. Resonance seems to collapse at 3 GPa, which perfectly agrees with the pressure regime for the layer sliding observation. Besides solving the coupling and obtaining the anharmonic interaction parameters between both vibrational states, Fermi resonance has been extremely useful for interpreting the origin of the 2LA phonon. The soft phonon must be associated to a vibration that involves an interlayer atomic movement. In other words, 2LA simulates the effect caused by a shear contribution within the solid, and therefore, it has been assigned as the overtone of one antisymmetric acoustic phonon.